

125782
Pedagogiczna
Biblioteka Wojewódzka
w Białymstoku
p.5320

13
**BOGATY WYBÓR A
Z ZAKRESU FIZYKI I CHEMII**

zawiera

ZARYS ENCYKLOPEDYCZNY WSPÓŁCZESNEJ WIEDZY I KULTURY

ŚWIAT I ŻYCIE

NACZELNY REDAKTOR PROF. DR Z. ŁEMPICKI

Obejmuje ogółem pięć tomów, z których cztery pierwsze, bogato ilustrowane, zawierają 546 artykułów, traktujących o najważniejszych zagadnieniach współczesnej wiedzy i kultury, a opracowanych przez najwybitniejszych uczonych i specjalistów polskich, tom piąty zaś stanowi encyklopedię podręczną, będącą zarazem kluczem dla tomów poprzednich

CENA ZA KOMPLET:

W płóciennnej oprawie . . . zł 300,—
W półskórku zł 340,—

Treść czterech pierwszych tomów uwzględnia m. i. następujące artykuły z dziedziny fizyki i chemii: Astronomia, Atmosfera ziemi, Atom, Barwniki, Chemia, Ciężenie powszechne, Ciepło, Ciśnienie, Cukier, Curie-Skłodowska, Czas astronomiczny, Dźwięk, Elektron, Elektryczność, Energia, Fizyka, Gramofon, Gwiazdy, Izotopy, Jądro atomu, Jony, Kataliza, Koloidy, Kryształy, Kwanty, Lotnictwo, Magnetyzm, Mechanika, Meteorologia, Obłoki, Oświetlenie, Promieniotwórczość, Promieniowanie, Radio, Węglowodany, Wszechświat i wiele innych.

PROSPEKTY NA ŻĄDANIE WYSYŁA BEZPŁATNIE
K S I A Ź N I C A - A T L A S
Lwów, ul. Czarnieckiego 12 — Warszawa 1, ul. Nowy Świat 59

ST. PLEŚNIEWICZ i T. WOJNO

**CHEMIA
Z MINERALOGIĄ I GEOLOGIĄ**

DLA I KLASY LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCEGO

WYDZIAŁ MATEMATYCZNO-FIZYCZNY I PRZYRODNICZY

K S I A Ź N I C A - A T L A S * L W Ó W - W A R S Z A W A

ST. PLEŚNIEWICZ i T. WOJNO

CZYTELNIA

CHEMIA

Z MINERALOGIĄ I GEOLOGIĄ

DLA I KL. LICEUM OGÓLNOKSZTAŁCĄCEGO
WYDZIAŁ MATEMATYCZNO-FIZYCZNY i PRZYRODNICZY

Z PRZEDMOWĄ
TADEUSZA URBAŃSKIEGO

CENA WRAZ ZE ZNACZKIEM
NA TOWARZYSTWO POPIERANIA BUDOWY
PUBLICZNYCH SZKÓŁ POWSZECHNYCH
WYNOSI zł 7,30



K S I A Ź N I C A - A T L A S
S. A. ZJEDNOCZ. ZAKŁADY KARTOGR. I WYDAWN. T. N. S. W.
LWÓW — WARSZAWA
1937



Podręcznik zatwierdzony do użytku szkolnego pismem
Ministerstwa W. R. i O. P. z dnia 28 września 1937 r.
nr II Pr. — 15 127/37.

OBJAŚNIENIA ZNAKÓW:

- N — wskazuje na możliwość wykonania przez nauczyciela odpowiedniego pokazu.
U — odpowiednie doświadczenia mogą być wykonane przez ucznia.

Podręczniki do ćwiczeń — patrz „Wskazówki“ na końcu książki, str. 392.

2799

ZAKŁADY GRAFICZNE SKI AKC. KSIĄŻNICA-ATLAS WE LWOWIE

LVIII

Przedmowa.

Znaczenie chemii w obronie kraju.

Naczelnym hasłem chemii, jako nauki przyrodniczej, jest zgłębienie tajników przyrody. Zarazem jednak chemia wiąże swe losy z techniką. Technika korzysta szeroko ze zdobyczy chemii w swej walce o coraz to nowy oręż, przeznaczony do ujarzmiania sił przyrody.

Z jednej więc strony zdobycze chemii rzucają światło na odwieczne zagadnienie filozoficzne — budowy materii, istoty jej przemian, wzajemnego stosunku materii do energii, z drugiej strony — spełniają rolę utylitarną — tworząc nowe narzędzia techniki, nowe narzędzia postępu.

Postępy techniki na całym świecie mają za cel wzmożenie dobrobytu narodu, rozwój potęgi kraju.

Ani potęga materialna, ani dobrobyt nie może być jednak trwały, jeżeli nie oprze się na mocnych podstawach obronności kraju. A w tej właśnie dziedzinie chemia ma wyjątkowo dużo do powiedzenia.

Mówiąc o roli chemii w obronie kraju, mamy zazwyczaj na myśli użycie gazów bojowych, jako środka walki, i rolę, jaką chemia spełnia w doborze nowych, coraz groźniejszych chemicznych środków bojowych oraz w doborze coraz skuteczniejszych sposobów obrony przeciwgazowej.

Przeważnie nie zastanawiamy się nad tym, że znaczenie chemii w zagadnieniu obrony kraju jest nieporównanie głębsze, że zadania stawiane chemii i przemysłowi chemicznemu, jako jednemu z głównych czynników siły militarnej państwa jest znacznie szersze, że wreszcie prowadzenie wojny bez własnego przemysłu chemicznego — silnego i samowystarczającego — jest w dzisiejszych czasach wręcz nie do pomyślenia. Bowiem rozwój a nawet samo istnienie wielu dziedzin techniki wojennej, czasami zdawałoby się nie mających nic wspólnego z chemią, jest uzależnione od rozwoju chemii. Środki chemiczne walki są zaś tylko jednym z jaskrawych przykładów bezpośredniego stosowania zdobyczy chemii w walce.

A wszakże wszechwładna dzisiaj motoryzacja, stanowiąca jedną z podstaw współczesnej siły zbrojnej nie może istnieć bez benzyny i smarów, których dostarczają fabryki chemiczne — rafinerie ropy naftowej. Gdy zaś świat zaalarmowano wyczerpywaniem się złóż ropy naftowej — chemia przychodzi z pomocą, znajdując sposób przetwarzania węgla kamiennego na olej zbliżony do ropy lub tworząc mieszanki pędne, zawierające łatwy do wyprodukowania spirytus.

Ta sama zmotoryzowana armia potrzebuje wielkich ilości opon kauczukowych, których dostarcza jej przemysł chemiczny. Konieczność uniezależnienia się od wwozu kauczuku egzotycznego postawiła przed chemią w wielu krajach zagadnienie wynalezienia sposobu wytwarzania kauczuku sztucznego (syntetycznego) — zagadnienie pomyślnie rozwiązane ostatnio w kraju przodującym w dziedzinie chemii — w Niemczech.

Inny dział zmotoryzowanej armii — lotnictwo nie tylko potrzebuje wielkich ilości materiałów pędnych i smarów do lotu, nie tylko potrzebuje specjalnych lekkich stopów do konstrukcji różnych części aparatu oraz dostarczanych przez przemysł chemiczny specjalnych lakierów, służących do powlekania skrzydeł samolotów, lecz również korzysta w swej pracy rozpoznawczej i obserwacyjnej ze sprzętu fotograficznego, którego tak istotną częścią jest specjalny film fotograficzny, umożliwiający fotografowanie pozycji nieprzyjacielskich w różnych warunkach (np. za mgłą), a dostarczany przez współczesny przemysł fotochemiczny.

Na podanym przykładzie widzimy, jak szerokie może być zastosowanie różnorodnych produktów przemysłu chemicznego w jednym z działów organizmu wojskowego, pozornie, zdawałoby się, nie mającego nic wspólnego z chemią.

O tym, jak wielkie znaczenie ma chemia dla sił zbrojnych kraju, przekonano się powszechnie dopiero w czasie wielkiej wojny 1914—18 r. Państwa, nie posiadające rozwiniętego i samodzielnego przemysłu chemicznego, napotkały tysiączne trudności w dziedzinie zaopatrzenia armii w materiał wojenny — w pierwszym rzędzie — w amunicję.

Jedynym krajem, który już na wiele lat przed wojną światową docenił znaczenie chemii, jako podstawy potęgi państwa, były Niemcy.

W żadnym innym kraju nie było takiego szacunku dla nauki. W żadnym też społeczeństwie nie dostrzegamy takiego „uświadczenia chemicznego“, jakie było w społeczeństwie niemieckim, w żadnym kraju chemia nie była nauką tak popularną jak w Niemczech.

Toteż we wszystkich niemal dziedzinach przemysłu chemicznego, szczególnie organicznego, Niemcy zdobyły bądź wyłączność, bądź też wybitną hegemonię. Dość powiedzieć, że w najbardziej rozległym i bogatym dziale przemysłu chemicznego — w przemyśle barwników — Niemcy wytwarzały tak wielką ilość produktów, że wartość ich stanowiła ok. 75% wartości całej produkcji światowej.

Ta hegemonia Niemiec w chemii była też jednym z czynników, które umożliwiły Niemcom prowadzenie tak długotrwałej i wyczerpującej wojny, prowadzonej w wyjątkowo niekorzystnych warunkach, podczas blokady, która żelaznym pierścieniem otoczyła państwa centralne, odcinając je od źródeł wielu surowców niezbędnych do wytwarzania materiału wojennego. Wielkie zadanie spełnił też przemysł chemiczny Niemiec, kierowany przez uczonych niemieckich, znajdując liczne namiastki, które w wielu przypadkach dały nadzwyczaj dobre wyniki zastępując w zupełności materiały dotychczas stosowane (obszerniej piszemy o tym dalej).

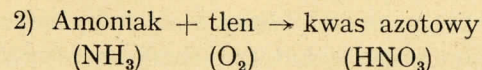
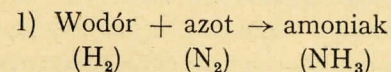
Rozpatrzmy teraz na kilku najbardziej charakterystycznych przykładach, jaką rolę odgrywa przemysł chemiczny w kształtowaniu się wzajemnych sił krajów.

Podstawowym dla chemii wojennej — materiałów wybuchowych — przemysłem chemicznym jest przemysł wytwarzający związki azotowe z azotu powietrza. O znaczeniu tego przemysłu dla sił zbrojnych kraju mówimy szczegółowiej w § 140. Zadowolimy się na razie stwierdzeniem, że bez umiejętności produkowania związków azotowych, takich jak kwas azotowy i saletra (a więc sól tego kwasu) — prowadzenie wojny jest niemożliwe, gdyż azot jest składnikiem najbardziej charakterystycznym dla niemal wszystkich materiałów wybuchowych.

Do wytwarzania materiałów wybuchowych potrzebny jest prócz kwasu azotowego również kwas siarkowy.

W obu przypadkach — przy wytwarzaniu kwasu azotowego i kwasu siarkowego — współczesna chemia dąży do możliwego uproszczenia stosowanych metod fabrykacji.

Tak więc kwas azotowy otrzymuje się ostatecznie z azotu powietrza, wodoru (z wody) i tlenu powietrza w drodze następujących przemian, przedstawionych schematycznie:



(Obie reakcje zachodzą w obecności substancji kontaktowych (§ 12)).

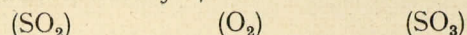
Mamy tu wielkie uproszczenie metody, polegające na użyciu najprostszych substancji wyjściowych i kroczeniu najkrótszą drogą.

Podobnie współczesna droga przejścia od pirytów do kwasu siarkowego jest w zasadzie bardzo prosta:

1) Piryt + tlen → bezwodnik siarkawy

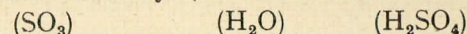


2) Bezwodnik siarkawy + tlen → bezwodnik siarkowy



(reakcja (2) zachodzi w obecności substancji kontaktowej).

3) Bezwodnik siarkowy + woda = kwas siarkowy



Rzuca się w oczy prostota tej metody szczególnie uderzająca przy porównywaniu z dawną metodą komorową.

(Prostota tych metod nie jest bynajmniej współmierna z tym wielkim wysiłkiem, jaki dokonano na przestrzeni kilku dziesiątków lat w kierunku opracowania nowych dróg pracy. Wynalezienie obu metod stanowi piękny, dziś już klasyczny przykład, jak stopniowo, całymi latami, krok za krokiem, początkowo w małych laboratoriach, z czasem zaś w pracowniach o instalacjach coraz większych, aż wreszcie w fabryce — dochodzi się do wyjaśnienia okoliczności, towarzyszących badanym procesom, i osiąga się możliwie dużą wydajność kosztem najmniejszych wysiłków. Żmudna praca wielu nieraz pokoleń przyobleka wreszcie twórczą myśl ludzką w konkretną szatę rzeczywistości).

Uproszczone metody mają wielkie znaczenie w czasie wojny. Przede wszystkim więc stosowanie takich metod umożliwia znaczną ekonomię zużycia takich substancji, których duży brak odczuwa się w czasie wojny, lub też takich, których dostawa do fabryki jest bardzo utrudniona przy tych brakach transportowych, które w czasie wojny powstają w każdym kraju w słabszym lub silniejszym stopniu. A wszakże zagadnienie transportu ma podstawowe znaczenie w zaopatrywaniu armii na froncie w sprzęt wojenny, amunicję, żywność i odzież; w głębi zaś kraju — fabryk i ludności cywilnej, która w przyszłej wojnie wszystkie swe siły będzie musiała przyłożyć do zaspokojenia potrzeb armii.

Uproszczone metody pozwalają również na skrócenie czasu, potrzebnego do wytwarzania materiału wojennego. Jak wielką rolę odgrywa czas w działaniach wojennych zrozumiemy z licznych przykładów wielkiej wojny 1914—18. Opóźnienie dostawy amunicji na front może zniweczyć najbardziej skuteczny manewr, zwycięstwo — zamienić w klęskę. (Np. załamanie wielkiej ofensywy generała Bru-

siłowa w 1916 r. w Małopolsce wynikało przede wszystkim z niedostarczenia na czas amunicji).

W czasie wojny duże koszty wytwarzania materiału wojennego mogą nie stanowić przeszkody w stosowaniu danej metody pracy, jeżeli czas trwania procesu przy tej metodzie jest krótszy niż przy innych.

Dlatego pierwszeństwo dajemy nieraz sposobom fabrykacji kosztowniejszym, ale szybszym i złożonym z mniejszej liczby czynności.

Prócz kwasów, azotowego i siarkowego, podstawą chemicznego przemysłu wojennego są przetwory węgla kamiennego, otrzymywane podczas jego suchej destylacji w gazowniach i koksowniach.

Główne produkty wyodrębniane ze smoły węglowej i gazu świetlnego — „benzol“ i „fenol“ — składają się z węglowodorów: benzenu, toluenu, ksylenu, naftalenu oraz fenolu. Są one produktami wyjściowymi do wytwarzania materiałów wybuchowych kruszących — takich jak trotyl i kwas pikrynowy.

Stosuje się poza tym w charakterze materiałów wybuchowych nitrowe pochodne benzenu, ksylenu, naftalenu i krezoli.

Jest rzeczą w przemyśle chemicznym nadzwyczaj charakterystyczną, że wielki przemysł organiczny, wytwarzający barwniki oraz przemysł, wyrabiający preparaty farmaceutyczne opiera swe wyroby na produktach wyjściowych takich samych lub bardzo podobnych do tych, jakich używa przemysł materiałów wybuchowych.

Dlatego też fabryki barwników, wytwarzające tzw. półprodukty (tj. produkty, z których następnie otrzymuje się barwniki lub preparaty farmaceutyczne) mogą być w czasie wojny od razu przekształcone w fabryki materiałów wybuchowych. Takie przekształcenie fabryki „cywilnej“ na fabrykę pracującą dla potrzeb wojska jest charakterystycznym objawem tego, co nazywamy „mobilizacją przemysłu“ — w danym przypadku — przemysłu chemicznego.

Inny rodzaj materiałów wybuchowych — proch bezdymny (tzw. materiały wybuchowe miotające) wytwarzany jest z nitrocelulozy (bawełny strzelniczej) otrzymywanej podczas działania kwasu azotowego i siarkowego na bawełnę lub też — w braku bawełny — z celulozy otrzymywanej z drzewa.

Celulozę drzewną wytwarzają w dużej ilości specjalne fabryki, które dostarczają ten produkt papierniom — największym konsumentom celulozy w czasie pokoju. W czasie wojny fabryki celulozy dostarczają tego artykułu fabrykom materiałów wybuchowych, które przerabiają go na nitrocelulozę a następnie na proch bezdymny.

Mobilizacja tego działu przemysłu polegać może na uruchomieniu w wytwórni celulozy urządzeń do wytwarzania nitrocelulozy — a więc stworzeniu na miejscu fabryki, przerabiającej celulozę na nowy jej produkt, służący do celów wojskowych.

Fabryki wytwarzające z nitrocelulozy celuloid — masę „sztuczną”, zbliżoną składem chemicznym do prochu bezdymnego — mogą być również w szybkim tempie przeistoczone na fabryki prochu bezdymnego.

Takie szybkie organizowanie nowych fabryk jest w czasie wojny konieczne, gdyż żadna produkcja z czasu pokojowego nie nadąży wówczas zapotrzebowaniom na materiał wybuchowy.

Jak wielkie jest w wojnie współczesnej zapotrzebowanie na amunicję, a zatem i na proch bezdymny, służący do miotania pocisków, i na materiały kruszące, które służą do napełniania ich — świadczy następująca garść faktów.

W czasie tzw. drugiej bitwy nad Marną (rok 1918) przez jedną godzinę walki wyrzucono więcej pocisków niż w czasie całej wojny francusko-pruskiej 1870 r.

W bitwie pod Malmaison (1917 r.), w czasie największego natężenia ognia, francuska artyleria polowa 75 mm wyrzucała 520 000 kg pocisków dziennie, czyli taką ich ilość, jaką możnaby załadować do 52 wagonów towarowych.

Miesięczne zużycie naboju do francuskich armat polowych 75 mm dochodziło w 1917 r. do 7 milionów sztuk, czyli ponad 230 000 szt. dziennie. Aby ilość tę załadować do pociągu trzeba by użyć przeszło 200 wagonów. Zużywano więc dziennie amunicji, która mogłaby stanowić ładunek czterech wielkich pociągów towarowych.

Przypatrzmy się, jak wielkie było zużycie materiałów wybuchowych w armii francuskiej na początku i przy końcu wojny i jak daleko odbiegło to zużycie od przewidywań.

	Data zapotrzebowania	Zapotrzebowanie na proch bezdymny	Zapotrzebowanie na materiały kruszące
1	Według planu mobilizacyjnego	24 tony dziennie	0 ¹
2	2. I. 1915	90—100 ton	175—185 ton
3	24. VII. 1915	186 „	423 „
4	19. X. 1915	313 „	736 „
5	1. III. 1916	352 „	743 „
6	31. VII. 1916	511 „	907 „
7	25. XII. 1916	555 „	1125 „
8	16. VII. 1917	640,5 „	1064 „

¹ Przypuszczano, że istniejące zapasy całkowicie pokryją zapotrzebowanie, gdyż przewidywano, że wojna nie potrwa dłużej niż kilka tygodni.

Widzimy z tych liczb, że zapotrzebowanie na proch i materiały kruszące przeszło wszelkie oczekiwanie.

W ostatnich dwóch latach wojny sama więc armia francuska potrzebowała takich ilości materiałów kruszących i prochu, że stanowiły one dziennie pełny ładunek trzech wielkich pociągów towarowych, z których każdy liczył ponad 50 wagonów.

A trzeba dodać do tego, że do wyprodukowania każdego kilograma prochu bezdymnego potrzeba około 12,5 kg surowców takich, jak: węgiel, piryty, kwas azotowy, bawełna i alkohol.

Można z tych kilku liczb wyobrazić sobie, jak wielkie trudności piętrzą się w obliczu wojny przed przemysłem chemicznym, ilu nadludzkich wprost wysiłków wymaga osiągnięcie tak zawrotnej wydajności pracy.

Z pomocą jednak przychodzą tu zdobycze chemii — umożliwiające zastąpienie części pełnowartościowych materiałów wybuchowych mniej wartościowymi ale dostępniejszymi (łatwiejszymi do wyprodukowania) składnikami.

Najważniejszym takim składnikiem, który pozwolił na wielokrotne nieraz zwiększenie możliwości wytwarzania materiałów wybuchowych, jest saletra amonowa (azotan amonu — NH_4NO_3). Otrzymuje się ją przez działanie amoniakiem na kwas azotowy.

Zarówno amoniak, jak i kwas azotowy otrzymuje się z azotu powietrza, a więc ze źródła niewyczerpalnego. Możliwość wytwarzania saletry amonowej przez fabryki związków azotowych nadała substancji tej wielkie znaczenie w czasie wojny.

Od 1915 r., tj. od chwili, gdy stało się jasne, że wyprodukowanie wielkich ilości materiałów wybuchowych, kruszących, pełnowartościowych — nitrozwiązków drogą nitrowania toluenu (na trotyl) lub nitrowania benzenu albo fenolu (na kwas pikrynowy) napotyka na wielkie trudności z powodu braku surowców (węgla, kwasu siarkowego, stężonego kwasu azotowego), zaczęto stosować mieszanki tych nitrozwiązków z saletrą amonową.

W ten sposób powstały materiały zastępcze. W Niemczech stosowano takie mieszanki, utworzone, np. z 40 cz. saletry amonowej i 60 cz. trotylu, a prócz tego szereg mieszanin bogatszych w saletrę amonową, np. mieszaninę służącą do napełniania granatów ręcznych oraz jako zastępczy materiał wybuchowy saperski (do niszczenia dróg, mostów, wysadzania w powietrze zabudowań, umocnień itp.):

72 cz. saletry amonowej,

10 cz. nadchloranu potasu (otrzymywanego przez elektrolizę chlorku potasu, którego wielkie kopalnie mają Niemcy),

15 cz. odpadowego (ciekłego) dwunitrotoluenu,

3 cz. mączki drzewnej.

Wielka Brytania stosowała amatole, zawierające saletrę amonową z trotylem.

We Francji bardzo rozpowszechniona była mieszanka, służąca do napełniania pocisków armatnich — tzw. sznajderyt,¹ składający się z saletry amonowej i dwunitronaftalenu, tj. produktu nitrowania naftalenu.

Niemcy zastosowali również saletrę amonową do wyrobu prochu bezdymnego (armatniego) zastępczego, tworząc tzw. proch amonowy. Składał się on z 85 cz. saletry amonowej i 15 cz. węgla drzewnego. Stanowił poważną nieraz część ładunku miotającego (do 1/2 całości).

Prochu amonowego wyrabiano do 100 ton dziennie.

Saletry amonowej w czasie pokoju używa się w wielkich ilościach jako nawozu sztucznego. Fabryki sztucznych nawozów azotowych, posiadające instalacje do wiązania azotu powietrza, mogą w czasie wojny produkować olbrzymie ilości saletry amonowej, potrzebnej do wytwarzania materiałów kruszących.

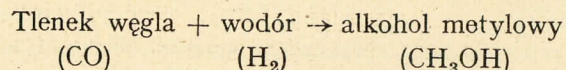
Mamy tu jeszcze jeden przykład przystosowania fabryki „pokoowej” do celów wojennych.

Widzieliśmy z przykładów opisanych wyżej, że przemysł materiałów wybuchowych opiera się na produkcji: związków azotowych, takich jak kwas azotowy i saletra amonowa, z azotu powietrza, kwasu siarkowego i przetworów węgla kamiennego — węglowodorów aromatycznych (jak benzen, toluen, ksylen, naftalen) i fenoli (fenol i krezol).

W ostatnich czasach daje się zauważyć również dążenie do wytwarzania materiałów wybuchowych z surowców innych niż te, których dostarcza sucha destylacja węgla kamiennego.

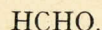
Substancjami wyjściowymi są tu produkty, wytwarzane w wielkiej ilości przez nowoczesny przemysł chemiczny.

Przemysł ten wyrabia szereg produktów takich, jak np. alkohol metylowy z substancji najprostszych: tlenku węgla i wodoru:



przy czym reakcja przebiega w obecności substancji kontaktowej, przy zastosowaniu wysokiego ciśnienia. (Alkohol metylowy otrzymywano dotychczas wyłącznie przez suchą destylację drzewa).

Utlenienie alkoholu metylowego tlenem powietrza w obecności pewnych substancji działających katalitycznie (np. rozżarzanej miedzi) daje aldehyd mrówkowy



¹ Nazwany tak (Schneidéríte) od znanej francuskiej fabryki broni i amunicji, która go wprowadziła — Schneider & Co, w Creusot.

Aldehyd mrówkowy, czyli formaldehyd, jest jednym z najważniejszych produktów współczesnego przemysłu chemicznego. Ma bardzo szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach przemysłu.

Służyć może do wytwarzania substancji, które pod wpływem kwasu azotowego dają materiały wybuchowe, wysoko cenione ze względu na dużą ich siłę (tzw. pentryt, heksogen).

Innym źródłem podobnych produktów jest karbid — węgiel wapnia (CaC_2). Karbid pod wpływem wody wydziela acetylen, ten zaś przylączając wodę daje aldehyd octowy — substancję wyjściową do całego szeregu produktów, w tej liczbie i materiałów wybuchowych.

Tego rodzaju produkcja materiałów wybuchowych, opierająca się na formaldehydzie i acetylenie ma wielką przyszłość przed sobą.

W czasie wojny 1914—18 r. chemia odegrała wielką rolę również w dziedzinie użytkowania metali.

Niemcy, odcięte od źródeł wielu metali, jak np. miedzi, zastępowały ją w wielu przypadkach z powodzeniem stopami glinu — metalu najbardziej rozpowszechnionego na świecie. Dzięki pewnym domieszkom glin staje się ciągliwy i wytrzymały mechanicznie.

Znaczenie tego wynalazku uświadomimy sobie z chwilą, gdy weźmiemy pod uwagę, że wielkie ilości miedzi i jej stopów (mosiądzu, brązu) są konieczne do wyrobu części amunicji, której olbrzymie zużycie w czasie wojny zanotowaliśmy poprzednio (z miedzi wyrabia się paski wiodące pocisku; z mosiądzu — łuski karabinowe i działowe, mieszczące ładunek prochu, oraz części zapalników, spłonek pobudzających do detonacji itp.).

Stopy glinu (tzw. duralumin) używane są również w wielkiej ilości do konstrukcji lotniczych, w których mają wielkie znaczenie, gdyż odznaczają się wielką lekkością.

Wspomnimy jeszcze o wielkim znaczeniu, jakie dla siły zbrojnej ma zaopatrzenie armii w odpowiednie środki lecznicze i środki dezynfekcyjne — preparaty wyrabiane również przez przemysł chemiczny.

Wspomnimy wreszcie o przemyśle spożywczym i odzieżowym — który jest działem przemysłu chemicznego, a dojdziemy do przekonania, że nie ma obecnie dziedziny przemysłu chemicznego, któraby nie wiązała się z problemem wzmocnienia sił zbrojnych kraju i zwiększenia jego zdolności obronnej.¹

¹ Szczegółowiej o znaczeniu, jakie chemia posiada dla wojny, traktuje książka prof. T. Urbańskiego „Chemia w potrzebie wojennej”, wydana przez Państwowe Wydawnictwo Książek Szkolnych.

Rozdział 1.

WIADOMOŚCI WSTĘPNE

1. Przedmiot chemii.

Ilekoć stawiamy pytanie, z czego jakaś rzecz jest zrobiona, z czego się składa, tyle razy poruszamy sprawy chemiczne. Chemia bowiem rozpatruje ciała w oderwaniu od ich kształtu, rozmiarów, masy. Nazywa je wtedy tworzywami (materiałami).

Weźmy kilka tworzyw. Diament nie zawiera nic oprócz węgla. Mosiądz składa się z miedzi i cynku. Drewno zawiera błonnik i inne składniki.

Węgiel, miedź, cynk, błonnik są to substancje. Tworzywo może zawierać jedną lub wiele substancji.

Alchemicy wierzyli ongiś, że substancjom można odebrać pewne własności i nadać inne.

My w myśli odbierzmy substancjom wszystko to, co przyczynia się do ich odróżnienia, a więc barwę, zapach, smak, twardość itd.

Pozostaną wtedy trzy własności, które wspólne są wszystkim substancjom. Wspólnymi cechami, czyli własnościami wszystkich bez wyjątku substancji w otaczającym nas świecie, są rozciągłość (zdolność do zajmowania przestrzeni), bezwładność (miarą bezwładności jest masa) i ciężkość (jej miarą ciężar).

Rozciąglą, ciężką i bezwładną jest materia.

Materia jest jedna. Substancje są odrębnymi rodzajami materii.

Weźmy teraz jakieś określone warunki ciśnienia, temperatury i w nich umieścmy obok siebie te lub inne substancje. W warunkach tych jedne rodzaje materii ulegną przemianom, inne nie.

Przemiannę jednej substancji w drugą nazywamy reakcją chemiczną.

Chemia jest to nauka, która zdobywa i porządkuje wiadomości:

- 1) o różnych rodzajach materii (substancjach),
- 2) o ostatecznych składnikach materii,
- 3) o zjawiskach towarzyszących reakcji.

Znajomość chemii dostarcza człowiekowi wielkiej władzy nad materią; daje mu możność rozpoznawania substancji w mieszaninach i wyodrębniania ich (analiza) i jeszcze bardziej godną podziwu umiejętność: tworzenia z substancji prostych innych, złożonych (synteza), niekiedy nieznanych przedtem i niespotykanych w przyrodzie.

2. Mieszaniny i ich podział na typy.

Doświadczenie 1. Mętną rzeczną wodę przesączamy, trochę klarownego przesącza odparowujemy na szkle zegarkowym. Obserwujemy osad na sączku i osad na szkiełku.

W drodze mechanicznych zabiegów stwierdziliśmy, iż woda rzeczna jest mieszaniną, w której oprócz głównego składnika, jakim jest woda, są zawarte: zawiesina i rozpuszczony składnik, który dopiero po odparowaniu dużej części wody przybiera postać ciała stałego.

Nie jesteśmy pewni, czy osad na sączku lub osad na szkiełku jest ciałem jednorodnym czy jeszcze złożonym i z jak wielu substancji? Podobny wynik czeka nas na każdym kroku, gdy uważnie zbadamy jakiegokolwiek ciała nawet na pozór czyste. W rzeczywistości okaże się ono mieszaniną kilku substancji; liczba wykrytych składników może znacznie powiększać się przez dalej posuniętą dokładność badania. Nigdy nie możemy powiedzieć dokładnie, ile substancji zawiera mieszanina. Dotyczy to wszelkich okazów mineralnych i wszelkich surowców, branych za materiały wyjściowe do fabrykacji. Również produkty fabrykacji posiadają większe lub mniejsze zanieczyszczenia, z których obecności należy sobie zdawać sprawę, gdy robimy z produktów użytk.

Podobnie w przyrodzie ożywionej; trudno wprost objąć myślą liczbę substancji, które wchodzi w skład organizmu roślinnego czy zwierzęcego, rozpatrywanego jako całość.

Przytaczając niezliczone przykłady mieszanin, nie zdołamy ich zrozumieć ani dość jasno odróżnić.

Aby łatwiej zorientować się w tej nieprzebranej rozmaitości, postaramy się oderwać od natury ciał czystych, występujących w mieszaninie, i przeprowadzić ich podział na typy opierając się na innej podstawie.

3. Ciała jednorodne i niejednorodne, jednolite i niejednolite.

Mówimy, że ciało fizyczne jest jednorodne, jeżeli składa się z jednej tylko substancji czystej, i niejednorodne, jeżeli stanowi mieszaninę kilku substancji.

Skądinąd uważamy ciało za jednolite, jeżeli, przechodząc od jednej jego części do dowolnej innej i stosując dowolną metodę badania, nie napotykamy najmniejszej różnicy własności. Przeciwnie, gdy części te różnią się stanem skupienia lub jakąkolwiek inną własnością, mówimy, że ciało jest układem niejednolitym.

W tym znaczeniu przefiltrowana woda morska lub uwolnione od pyłu powietrze są ciałami jednolitymi, lecz niejednorodnymi; wręcz przeciwnie, mieszanina śniegu i wody jest układem niejednolitym, jakkolwiek jest ona ciałem jednorodnym.

4. Klasyfikacja układów niejednolitych

Mówimy, że układ składa się z dwóch faz, jeżeli w ciele jednolitym, np. jakimś minerale, wodzie, powietrzu, mamy rozdrobnione inne ciało fizyczne o odmiennym od tamtego stanie skupienia lub w ogóle o innych własnościach. W mieszaninie śniegu i wody śnieg jest fazą stałą a woda ciekłą. W mleku kuleczki tłuszczu stanowią jedną fazę, zawiesina ciał białkowych drugą, wodny roztwór cukru i soli trzecią fazę.

Klasyfikacja układów rozdrobnionych czy rozproszonych oparta jest na rozróżnieniu faz.

W przytoczonej niżej tablicy oznaczamy liczbą I fazę przeważającą pod względem objętościowym, liczbą II fazę rozdrobnioną.

Tablica 1. Układy niejednolite.

Faza I	Faza II	Nazwa	Naturalne przykłady
Stała	stała ciekła gazowa		granit, lawa itp. inkluzyja cieczy w minerale inkluzyja gazu w minerale
Ciekła	stała ciekła gazowa	zawiesina emulsja piana	ił w wodzie rzecznej mleko piana wodospadu
Gazowa	stała ciekła	kurz, pył, dym, opar, mgła	kurz, unoszący się nad drogą, dym, wznoszący się z ognisk, mgła na łąkach, chmury

Zajmiemy się mieszaninami, w których fazę I stanowi ciecz lub gaz.

Doświadczenie 2. a) Kreda w wodzie jako przykład zawiesiny.

Wstrząsamy dobrze sproszkowaną kredę z wodą. Zawiesina kredy bardzo wolno opada na dno tworząc osad.

b) Oliwa silnie wstrząsana z wodą rozbija się z początku na drobne kropelki, zawieszone w wodzie. W końcu cała masa bieleje i staje się jednolitą.

mętna. Rozumiemy, że przez silne wstrząsanie kropelki rozdrobniły się jeszcze bardziej, tak że stały się niewidoczne gołym okiem. Tego rodzaju mieszanina oliwy i wody jest przykładem emulsji.

c) Piana. Wstrząsając wodę z roztworem mydła powodujemy tworzenie się piany. Powietrze dostaje się do wody mydlanej w ten sposób, że tworzy się wielka ilość drobnutkich pęcherzyków gazu, otoczonych błonkami cieczy.

Doświadczenie 3. Dym. Topimy na miseczce naftalen i zapalamy go pod wyciągiem. Płomień to nadzwyczaj kopcący. Tworzy się gęsty, czarny dym.

W płomieniu część materiału ulega spaleni i staje się niewidoczna, tworząc ciała gazowe, część zaś ulega zwęgleniu. Powstające gazy porywają ze sobą zwęglone cząstki, które, uniesione poza żarzącą się przestrzeń, nie spalają się i ulegają rozproszeniu w powietrzu. Tworzą one dym.

Podczas późnych przymrozków, zdarzających się w czasie kwitnienia drzew owocowych, ogrodnicy wytwarzają sztucznie zasłony dymowe, celem uchronienia powierzchni ogrodów od wypromieniowywania ciepła.

c) Opar, mgła. Ogrzewamy wodę w zlewce, przykrytej szkiełkiem zegarkowym. Zwracamy uwagę na istotę tzw. „pary”.

d) Napęlamy rozpylacz wodą i obserwujemy mgłę, rozchodzącą się z wylotu przyrządu podczas dmuchania.

Przez obniżenie temperatury, zdarzające się często np. nad ranem, tworzy się opar, czyli zawiesina drobnych kropelek wody w powietrzu. Większe krople opadają szybko na ziemię jako deszcz. Podobnie jak opar unosi się pył w powietrzu a ił w wodzie.

Trzeba pamiętać, że rozdrobnienie ciał powiększa ich powierzchnię, nie zmieniając ani ogólnej ich objętości, ani masy. Bardzo drobne cząstki mają tak dużą, w porównaniu do swej masy, powierzchnię zetknięcia się z powietrzem czy wodą, że opór ośrodka utrzymuje je w zawieszeniu, albo przynajmniej znacznie zmniejsza szybkość opadania.

Widzimy stąd, jak wielkie znaczenie ma dla trwałości mieszaniny rozdrobnienie zawieszonych cząstek.

Jako przykład bardzo daleko posuniętego rozdrobnienia mogą służyć układy koloidalne albo koloidy, które rozpatrzemy szczegółowo w rozdziale 16 § 188).

5. Roztwory

Gdy do napełnionego wodą cylindra wsypujemy drobno zmieloną sól kuchenną, łatwo możemy zauważyć znikanie kryształków soli kuchennej w wodzie. Nie dające się optycznie rozróżnić cząstki soli

zdradzają jednak swoją obecność przez zmianę smaku i fizycznych własności cieczy, na przykład jej ciężaru właściwego. Zjawisko takie nosi nazwę rozpuszczania się. Rozróżniamy tu ciało rozpuszczone (sól) i rozpuszczalnik (wodę).

Woda jest rozpuszczalnikiem olbrzymiej mnogości ciał, stąd jej wielkie znaczenie w przyrodzie. Dość wspomnieć, że roślina może przyswoić tylko te składniki gleby, które ulegają rozpuszczającemu działaniu wody.

Stężeniem roztworu nazywamy ilość ciała, rozpuszczonego w oznaczonej ilości rozpuszczalnika. Istnieje kilka umów, co do określenia stężeń roztworów. Możemy przez stężenie rozumieć:

1. Ilość gramów ciała rozpuszczonego w 100 gramach rozpuszczalnika.

2. Ilość gramów ciała rozpuszczonego w 1000 cm³ (1 l) roztworu.

3. W zastosowaniu do gazów rozpuszczonych w cieczy: ilość centymetrów sześciennych gazu rozpuszczonego w 1 cm³ rozpuszczalnika.

Oto sposoby oznaczenia stężenia ciał stałych, rozpuszczonych w cieczy.

1. Ważymy czyste szkło zegarkowe. Nalewamy nań trochę roztworu. Ważymy szkiełko wraz z roztworem. Odparowujemy roztwór na kąpeli wodnej do sucha. Ważymy szkło z suchą pozostałością.

Oznaczenia: m masa suchej pozostałości w gramach,

a masa roztworu w gramach,

s stężenie w odniesieniu do 100 cz. rozpuszczalnika

$$s = \frac{100 \ m}{a - m}$$

2. Odmierzamy pewną objętość v cm³ roztworu. Pomiar prowadzimy jak poprzednio.

Odnosimy stężenie c do 1000 cm³ roztworu.

$$c = \frac{1000 \ m}{v} \left(\frac{g}{dm^3} \right)$$

Badając roztwory bliżej, spostrzegamy, że dla każdego rozpuszczonego ciała stałego istnieje pewne graniczne stężenie. Większa ilość ciała stałego nie przechodzi do roztworu; nawet długotrwałe mieszanie nie usunie nadmiaru kryształów, leżących na dnie, jeżeli tylko ilość rozpuszczalnika pozostawimy niezmienną i jeśli nie będziemy zmieniać temperatury. To graniczne stężenie nazywamy rozpuszczalnością ciała w danej temperaturze. Roztwór, w którym

rozpuściła się maksymalna w danych warunkach ilość jakiegoś ciała, jest roztworem nasyconym.

Stężenie nasyconego roztworu nazywa się rozpuszczalnością danego ciała w warunkach doświadczenia.

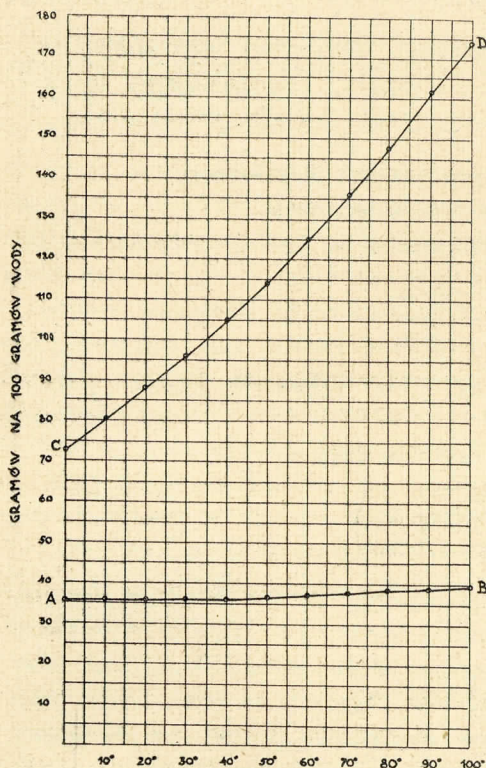
Rozpuszczalność saletry zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury.

Tablica 2. Rozpuszczalność saletry sodowej w wodzie w gramach na 100 gr wody.

Temperatura										
0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
70,7	80,5	88,0	96,1	104,9	114,1	124,7	135,9	148,1	161,1	173,9

Rozpuszczalność różnych substancji w tym samym rozpuszczalniku i w tych samych warunkach jest bardzo różna.

Jeżeli w układzie współrzędnych, prostopadłych na osi odciętych



Rys. 1. Krzywe rozpuszczalności soli kamiennej (AB) i saletry sodowej (CD).

odłożymy wartości temperatur, a na osi rzędnych rozpuszczalności, to otrzymamy charakterystyczny dla każdego ciała szereg punktów. Ich połączenie da nam linię łamaną, która dążyłaby do złańia się z linią krzywą w miarę, jak pomnażalibyśmy liczbę, z całą ścisłością zdobytych punktów.

Rys. 1 daje nam krzywe rozpuszczalności soli kamiennej (AB) i saletry (CD).

Roztwór saletry, nasycony w temperaturze 20°, staje się nienasycony w temperaturze wyższej. Kryształy saletry, leżące w pewnej temperaturze na dnie naczynia z roztworem nasyconym, w temperaturze wyższej zaczynają przechodzić do roztworu.

Jeżeli bardzo ostrożnie ochłodzimy nasycony roztwór, to roztwór ten, jakkolwiek na

pozór nic się nie zmieniło, nie jest trwały i za lada zewnętrznym bodźcem może wydzielić nadmiar ciała rozpuszczonego, które wykrystalizuje. Taki nietrwały roztwór nazywamy roztworem przesyconym.

Doświadczenie 4. Sporządzamy na kąpeli wodnej w temperaturze 60° stężony roztwór octanu sodu, ostrożnie chłodzimy go, najlepiej pozostawiając przez pewien czas w spokoju na miejscu, gdzie zamierzamy robić doświadczenie. W ten sposób otrzymany roztwór octanu sodu jest w temperaturze pokojowej wybitnie przesycony. Nietrwałość stanu przesyconia wystąpi jaskrawo, gdy po kilku godzinach wstrząśniemy naczyniem, bądź też wrzucimy doń kryształki octanu sodowego. Wtedy nastąpi gwałtowna krystalizacja. W drugim przypadku mówimy, żeśmy zaszczepili przesycony roztwór.

Jeżeli porównamy cały szereg ciał stałych, rozpuszczonych w wodzie, badając zależność rozpuszczalności od temperatury, to przekonamy się, że w większości przypadków rozpuszczalność ciał stałych wzrasta wraz z temperaturą. Przykłady gipsu i wapna gaszonego, ciał gorzej rozpuszczalnych na gorąco niż na zimno, należą raczej do wyjątków.

Aby usunąć rozpuszczone w wodzie powietrze, należy ją zagotować. Podobnie postępujemy z innymi gazami czy ich mieszaninami, gdy chcemy uwolnić od nich wodę. Rozpuszczalność gazów maleje wraz ze wzrostem temperatury.

Doświadczenia zaczerpnięte z życia codziennego uczą nas, że rozpuszczalność gazów maleje także wraz ze spadkiem ciśnienia. Jako przykłady możemy tu przytoczyć: wino musujące, piwo, wodę sodową; w przyrodzie obserwujemy często pienienie się wód mineralnych.

Jeśli porównamy wzajemne zachowanie się cieczy, gdy będziemy je po dwie mieszały ze sobą, to łatwo rozróżnimy ciecz, rozpuszczającą się jedna w drugiej w dowolnym stosunku, czyli ciecz o nieograniczonej rozpuszczalności wzajemnej, jak woda i alkohol, i ciecz o ograniczonej rozpuszczalności wzajemnej, jak woda i eter.

Doświadczenie 5. Gdy po dokładnym wielokrotnym wstrząśnięciu wody i eteru w probówce i następnym rozdzielaniu się warstw zanurzymy probówkę na chwilę w wodzie z lodem, zauważymy zmętnienie wody w probówce, czyli wydzielenie się kropelek eteru z roztworu wodnego. Przeciwnie, lekkie ogrzanie próbki (w cieplej wodzie) powoduje zmętnienie górnej warstwy, czyli wydzielenie się kropelek wody z jej roztworu eterowego.

6. Mieszanina a związek.

Doświadczenie 6. Ucieramy dokładnie w moździerzu 4 gramy siarki i 7 gramów sproszkowanego żelaza.

Nasypujemy trochę mieszaniny na kartkę papieru. Przez posuwanie magnesu pod kartką rozdzielamy (częściowo) składniki mieszaniny.

Małą część mieszaniny nasypujemy do zlewki i pod wyciągiem mieszamy z dwusiarczkiem węgla, a następnie filtrujemy. Osad (żelazo) przemywamy dwusiarczkiem węgla. Przesącz, zebrany w krystalizatorze, odparowujemy pod wyciągiem (bez użycia płomienia). Krystalizuje siarka.

Usypujemy na tekturze azbestowej foremny wałek z całej niezużytej części mieszaniny. Dotykamy jednego końca wałka rozżarzonym w płomieniu końcem szklanej pałeczki.

Zapoczątkowane żarzenie postępuje wzdłuż wałka jako widomy znak odbywającej się reakcji chemicznej.

Kruszymy otrzymaną masę w moździerzu i ponawiamy próbę rozdzielania składników proszku magnezem i dwusiarczkiem węgla.

Ujemny wynik tej próby wskazuje nam, że produktem reakcji jest ciało nowe, o własnościach odmiennych od ciał wyjściowych. Otrzymany siarczek żelaza jest to związek siarki i żelaza, gdy początkowo mieliśmy tylko mieszaninę siarki i żelaza.

Daleko posunięta i wielostronna odmiana własności ciał stanowi charakterystyczny wynik reakcji chemicznej. Znając fizyczne własności kilku substancji możemy przewidzieć własności ich mieszaniny. Możemy je nawet w pewnej mierze obliczyć jako wartość średnią z tamtych. Przewidywania zawodzą, gdy z własności dwóch substancji chcemy wnioskować o własnościach ich związków.

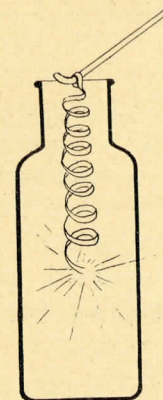
Niemniej ważną cechą, odróżniającą związek chemiczny od mieszaniny sporządzonej mechanicznie, stanowi stałość ilościowego składu związku. Na przykład w siarczku żelaza na 4 części siarki przypada 7 części żelaza. Jeśli zmieszamy wymienione substancje w innym stosunku, otrzymamy reakcję słabszą, przy tym nadmiar siarki lub żelaza pozostaje niezużyty.

Rozważmy przebieg zjawiska.

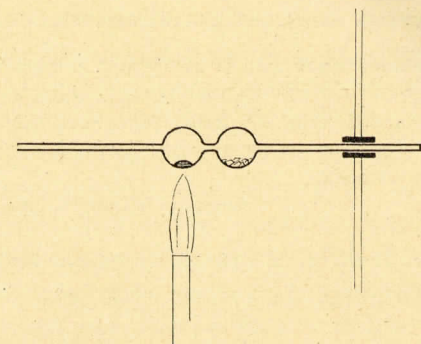
Niezbędnym warunkiem dla przeprowadzenia reakcji było miejscowe ogrzanie mieszaniny. Temperatura nadtopionego w ogniu szkła wystarcza do zapoczątkowania reakcji. Podczas reakcji najoczywiejściej wydziela się znacznie więcej ciepła, niż go dostarczyliśmy za pośrednictwem pałeczki. Zapoczątkowana reakcja biegnie dalej aż do końca samorzutnie. Za koniec reakcji uważamy całkowite wyczerpanie jednego ze składników mieszaniny lub też obu, jeśli tylko zostały zmieszane we właściwym stosunku.

7. Reakcje syntezy.

Doświadczenie 7. W słoju napełnionym tlenem zanurzamy zapaloną w powietrzu wstęgę magnezową (rys. 2). Ciała łączą się wydając oślepiające światło. Metal przemienia się w biały proszek. Mamy tu do czynienia z reakcją spalania magnezu. $\text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow \text{MgO}$

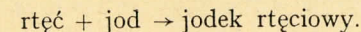


Rys. 2.



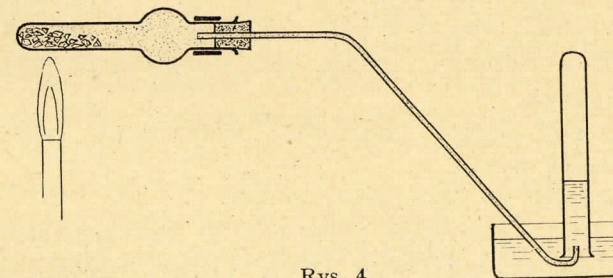
Rys. 3.

Doświadczenie 8. W rurce z trudnotopliwego szkła (rys. 3) umieszczamy w jednym rozszczernieniu kroplę rtęci, w drugim kilka kryształków jodu. Ogrzewamy rtęć do wrzenia, potem z lekka ogrzewamy jod. Bezbarwna para rtęci i fioletowa jodu łączą się wytwarzając ciało stałe. Osiada ono w rurce jako nalot żółty, powoli czerwieniejący. Uważamy, że zaszła tu reakcja:



Reakcje, w których z kilku substancji powstaje jedna złożona, nazywamy reakcjami syntezy.

8. Reakcje analizy.



Rys. 4.

Doświadczenie 9. W próbówce z trudnotopliwego szkła ogrzewamy suche niebieskie kryształy azotanu miedziowego. Gdy z rurki wylotowej zaczną się wydobywać gazy, odprowadzamy je (patrz rys. 4) do wanny pneumatycznej. Brunatny gaz łączy się z wodą, a bezbarwny zbiera się w napełnionej wodą próbówce. Żarzącym łuczywkiem robimy próbę bezbarwnego gazu. Niebieskie kryształy po całkowitym wyprężeniu zmieniły się na czarny proszek.

Zachodzi rozkład: azotan miedziowy $\rightarrow$ tlenek miedziowy + dwutlenek azotu + tlen.

Dwutlenek azotu jest gazem czerwono-brunatnym.

Doświadczenie 10. W probówce z trudnotopliwego szkła ogrzewamy jak w poprzednim doświadczeniu pomarańczowy proszek tlenku rtęciowego. W rozszerzeniu rurki zbieramy rtęć. Gaz, odprowadzony do wianienki pneumatycznej, zbieramy w probówce; żarzącym łuczynkiem robimy próbę na tlen. Mamy reakcję:

tlenek rtęciowy $\rightarrow$ rtęć + tlen.

Takie reakcje, w których z jednej substancji złożonej otrzymujemy kilka substancji, nazywamy reakcjami analizy.

9. Substancje złożone i proste. Pierwiastki chemiczne.

Rozpatrzmy przerobioną wyżej reakcję analizy.

Rozłożyliśmy azotan miedziowy na tlenek miedziowy, dwutlenek azotu i tlen (dośw. 9).

Każdy z otrzymanych produktów, oprócz tlenu, jest ciałem złożonym. Z tlenku miedzi otrzymać możemy miedź metaliczną, z dwutlenku azotu azot.

Przeciwnie, dotychczas nie znamy takich reakcji chemicznych, przy pomocy których moglibyśmy rozłożyć tlen, rtęć, miedź, azot na składniki inne niż tlen, rtęć, miedź, azot.

Gdy wprowadzamy podział substancji na złożone i proste, wyrażamy w ten sposób rezultat usiłowań całego zastępu uczonych od dawnych aż po najnowsze czasy. W tym znaczeniu azotan lub siarczan miedziowy, węglan wapnia, tlenek wapnia, siarczki żelaza — są substancjami złożonymi, miedź, tlen, azot, wodór, wapń, siarka, żelazo — prostymi.

Po dokonaniu reakcji chemicznej obserwujemy zawsze głęboką zmianę własności materii.

Uczony rosyjski D. Mendelejew mówi:

„Tlen w tlenku rtęciowym i tlen gaz, to dwie substancje w istocie swej jednakowe, jakkolwiek zewnętrznie zupełnie odmienne“. Rozumiemy, że pierwiastek a ciało proste to są rzeczy różne. Tlen jako pierwiastek jest składnikiem zarówno tlenków jak i tlenu — gazu, znanego nam jako ciało proste. Tlen jako ciało proste jest częścią składową powietrza.

Pierwiastek jest jednym ze składników substancji złożonej i jedynym składnikiem prostej.

Późniejsze wiadomości pozwolą nam lepiej ocenić potrzebę odróżnienia ciała prostego od pierwiastka.

Pojęcie pierwiastków jako powszechnych składników rzeczy znane było w starożytnych Indiach, Chinach i Grecji. Filozof grecki, Empedokles (około 500 lat przed nar. Chr.), na podstawie obserwacji palenia się drzewa wysnuwa wniosek, że wszelkie ciała składają się z czterech elementów: powietrza, ognia, wody i ziemi. One to w postaci wolnej stanowią cztery żywioły.

Znane w zaraniu cywilizacji węgiel i siarka oraz metale: żelazo, miedź, srebro, złoto, cyna, ołów i rtęć nie były uważane za substancje proste.

Arystoteles (IV wiek przed nar. Chr.) oddziela pojęcie esencji, istoty ciał od ich własności. W czterech elementach widzi on podwójne kombinacje czterech zasadniczych własności, a mianowicie: suchości, wilgotności, ciepła i zimna (ziemia jest sucha i zimna, ogień suchy i gorący, powietrze wilgotne i ciepłe, woda wilgotna i zimna).

W średniowieczu alchemicy utrwalają pogląd Arystotelesa. Uważają oni własności za szaty zewnętrzne, okrywające niezmienną istotę rzeczy. Usiłują oni doświadczać wyzuczyć rzecz z własności, a przez to dokonać przede wszystkim upragnionej przemiany metali nieszlachetnych w cenne złoto. Wymieniane w pismach alchemicznych pierwiastki (principia): sól, siarka, rtęć są raczej stanami materii: nielotnym (sól), lotnym (rtęć) i palnym (siarka) — niż gatunkami materii. Odkrycie cynku, fosforu, arsenu, antymonu i bizmutu stanowi zasługę alchemików, jednakże nie zdawali oni sobie sprawy z prostego charakteru tych ciał.

W r. 1678 Robert Boyle wprowadza nowożytnie rozumienie pierwiastka jako materialnego składnika ciał złożonych.

Był to już wielki krok w kierunku zrozumienia istoty reakcji chemicznej, jednak rozwiązanie pytania, które z dwu ciał — wyjściowe czy też wytwór (produkt) reakcji — jest ciałem prostym, nie było dla uczonych XVII i XVIII wieku sprawą łatwą.

Jeżeli np. jakaś „ziemia“¹ ogrzana z węglem przekształca się w metal, które z dwu ciał jest proste: ziemia czy metal?

Nie domyślając się jeszcze istnienia i roli tlenu uczeni XVIII wieku — zwolennicy ówczesnej teorii Stahla — rozumieli działanie rozżarzonego węgla na ziemię (dziś — tlenek metalu) w ten sposób, że węgiel oddaje ziemi swój palny pierwiastek — domniemany flo-

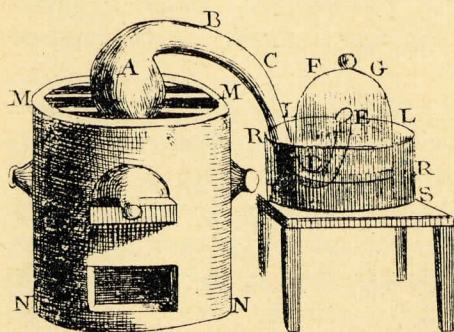
¹ Substancje dziś znane jako tlenki metali, podówczas nazywano ziemiami.

giston. Metal jest połączeniem odpowiedniej ziemi z flogistonem. A zatem w rozumieniu flogistyków ziemia jest ciałem prostym, metal złożonym.

W dobie panowania teorii flogistonu zostały wykryte metale: kobalt, nikiel i platyna. Prawdziwie wielkie dzieło flogistyków w okresie 1766–1774, czyli odkrycie czterech gazów prostych: wodoru, azotu, tlenu i chloru, pchnęło chemię na nowe tory (zwłaszcza odkrycie tlenu, dokonane przez Scheele'go 1773 i Priestley'a 1774).

Antoni Wawrzyniec Lavoisier (w r. 1775) rozstrzyga zagadnienie metali i ich ziem.

Ponieważ ogrzewając tlenek rtęciowy otrzymuje on rtęć i tlen, których łączny ciężar wynosi tyle samo, ile ważył wzięty do doświadczenia tlenek rtęciowy, decyduje on, że metal jest ciałem prostym,



Doświadczenie, które dowiodło składu kalcynowanej rtęci (patrz § 11). Rysunek zapożyczony z 2 wydania (1793 r.) *Traité élémentaire de chimie* Lavoisiera (porównaj rys. 8).

a ziemia złożonym. Ogrzewana w doświadczeniu ziemia jest tlenkiem rtęciowym. Rozszerza on swój wniosek na szereg innych ziem. Hipoteza flogistonu upada. Lavoisier tworzy podstawy nowoczesnego słownictwa chemicznego. Na początku XIX wieku rozpowszechnia je w Polsce Jędrzej Śniadecki.

Lavoisier wprowadza podział ciał prostych na niemetale i metale. Uważa on pierwiastek czy ciało proste za „kres, do którego dochodzi analiza”. Do

znanych podówczas 23 ciał prostych (wyliczyliśmy je wszystkie oprócz manganu i molibdenu, wykrytych w okresie Lavoisiera) uczony ten, zgodnie z przyjętym przez siebie określeniem, dodaje jeszcze nierozłożone na składniki alkalia, czyli sodę żrącą i potaż żrący, ziemie alkaliczne, czyli wapno i barytę, magnezję, wreszcie glinę i krzemionkę. Wyjaśnienie złożonego charakteru tych ciał i wyodrębnienie tworzących je pierwiastków nastąpiło później, mianowicie w pierwszej połowie XIX wieku.

Obecnie znamy 90 pierwiastków. Występują one na ziemi w różnej obfitości.

Porównanie wielkiej liczby analiz najbardziej rozpowszechnionych skał pozwala na przybliżone określenie procentowego pierwiastkowego składu skorupy ziemskiej. Możemy również obliczyć skład

wód i atmosfery. Podajemy tablicę składu procentowego całej masy tej warstwy kuli ziemskiej, która zarówno wznwyż jak i w głąb dostępna jest badaniom.

Tablica 3. Procentowy skład dostępnej badaniom warstwy ziemi. Pierwiastki najobfitsze.

1. Tlen 49,5	10. Tytan 0,5	19. Wanad
2. Krzem 25,7	11. Węgiel 0,4	20. Lit
	12. Chlor 0,2	21. Nikiel
3. Glin. 7,5	13. Siarka 0,15	22. Stront
4. Żelazo 4,7	14. Mangan 0,1	23. Chrom
5. Wapń 3,4	15. Fosfor 0,1	24. Cyrkon
6. Sód 2,6		25. Brom
7. Potas 2,4	16. Azot	26. Miedź
8. Magnez 2,0	17. Bar	27. Fluor
9. Wodór 1,0	18. Bor	

Wyżej twierdziliśmy, iż nie znamy takich reakcji chemicznych, z których pomocą moglibyśmy rozłożyć jakikolwiek pierwiastek. Nie potrafimy również w zakresie możliwości chemicznych zniszczyć pierwiastka lub przemienić jeden pierwiastek w drugi. Twierdzenie to, sprzeczne z wiarą alchemików, nosi nazwę zasady zachowania pierwiastków.

Odkryte na początku bieżącego wieku przemiany promieniotwórcze (patrz rozdział 24) niespodziewanie uczyniły ideę alchemiczną znowu aktualną. W konsekwencji odkrycia przez Skłodowską-Curie radu (1898) przekonano się niedługo potem, iż pierwiastki promieniotwórcze podlegają samorzutnemu przeistoczeniu, w inne, czyli tzw. transmutacji. Tych przemian nie możemy jednak zaliczać do zjawisk chemicznych. Stanowią one dziedzinę nowej nauki radiologii.

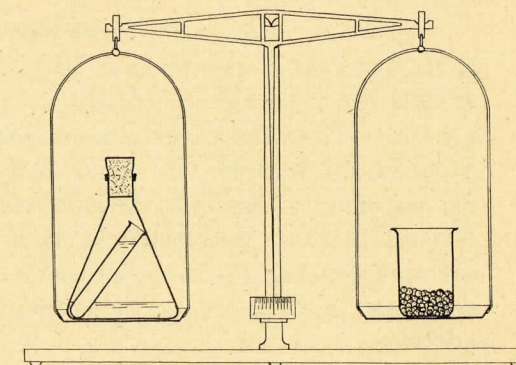
10. Niezniszczalność materii.

Doświadczenie 11. 1. Na dno stożkowej kolby ostrożnie opuszczamy probówkę, której wysokość jest większa od średnicy dna kolby (patrz rys. 5). W probówce znajduje się rozcieńczony roztwór jodku potasu, na dnie kolby nasyczony roztwór chlorku rtęciowego.

2. Na dno takiej samej kolby opuszczamy probówkę z roztworem azotanu srebra; na dnie kolby znajduje się chlorek sodu.

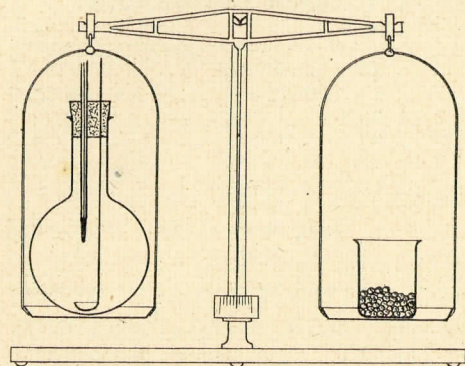
3. Do trzeciej kolby wprowadzamy probówkę z roztworem chlorku kadmu, na dno kolby nalewamy siarczek sodu.

Po zamknięciu trzech kolbek korkami równoważymy je tyłuż



Rys. 5.

zlewkami ze śrutem. — Następnie, przechylając kolby, mieszamy zawartość probówek z roztworami, nalanyymi na dno kolby. Zachodzą barwne reakcje.



Rys. 6.

1. Tworzy się cielisto-różowy, potem czerwieniejący i wreszcie szkarłatny osad jodku rtęciowego.

2. Tworzy się biały osad chlorku srebra.

3. Tworzy się żółty osad siarczku kadmu.

Stawiamy kolejno kolbki na szalce wagi równoważąc je odpowiednimi zlewkami ze śrutem.

Widzimy, że w żadnym przypadku ciężar kolby nie uległ zmianie, pomimo zaszłej reakcji.

Doświadczenie 12. Podobny rezultat wagowy daje znane doświadczenie z fosforem (rys. 6).

Prawo niezniszczalności materii.

(Prawo zachowania masy).

Ogólna masa układu nie ulega zmianie pod wpływem reakcji, zachodzącej wewnątrz układu.

Pierwszy Lavoisier w r. 1774 wykrył, ogrzewając cynę z powietrzem w zamkniętym naczyniu, że ciężar całego układu pozostał bez zmiany po spopieleniu cyny. „Nic nie powstaje na nowo“, mówi Lavoisier; „ani w operacjach chemicznych, ani w procesach przebiegających w przyrodzie, możemy przeto wysunąć zasadę, że w każdym przebiegu ta sama ilość materii występuje przed i po dokonanym procesie“.

Od czasów Lavoisiera nigdy nie udało się stwierdzić, aby podczas reakcji w układzie zamkniętym zaszedł zysk lub strata na wadze. Poznanym faktom nadawano niejednokrotnie wyraz ogólny mówiąc, że materia, zrozumiana jako ogół ciał we wszechświecie, pomimo zachodzących wśród niej przemian, nie może zginąć, ani też powstawać z niczego.



Antoni Wawrzyniec Lavoisier
urodzony w 1743 r., stracony na
gilotynie w 1794 r.

Jeżeli masę ciał A i B, znajdujących się pierwotnie w układzie, oznaczmy odpowiednio przez a i b, a masę nowych ciał M i N, utworzonych po wyczerpaniu tamtych, przez m i n, to wykryte przez Lavoisiera prawo znajdzie wyraz w równości $a + b = m + n$.

Radiologia nowoczesna twierdzi, iż w każdym procesie egzotermicznym zachodzi przemiana części masy w energię. W reakcjach chemicznych „strata masy“ tego rodzaju jest zbyt mała, aby ją stwierdzić można było na wadze, najczulszej nawet.

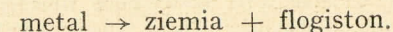
Rozdział 2.

TLEN

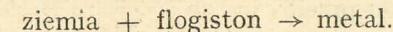
11. Historia odkrycia tlenu.

Tlenowa teoria palenia się ciał jest obecnie tak silnie ugruntowana, że nie tak łatwo uda się nam wyrazić proces gorzenia pojęciami teorii flogistonu, teorii, która w wieku osiemnastym panowała niepodzielnie nad umysłami chemików.

Według Stahla (1660—1734), propagatora flogistonowej teorii, gdy substancja pali się, ukryty w niej pierwiastek palności opuszcza substancję, z którą był związany. Opuszczając substancję element ten objawia się jako ogień lub płomień. Pierwiastek palności został nazwany flogistonem (*φλογιστός*, greck. spalony). Stąd gorzenie substancji byłoby, zgodnie z teorią Stahla, procesem rozkładu, czyli analizy, podobnie też kalcynacja metalu, czyli przemiana metalu w ziemię



Przeciwnie, redukcją uważana była przez flogistyków za proces syntetyczny: węgiel, z którym ogrzewamy ziemię, oddaje swój flogiston ziemi:



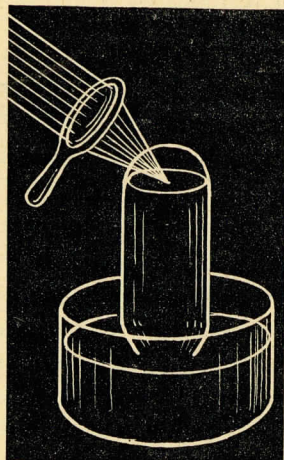
Uczony szwedzki Scheele, spalając różne ciała w zamkniętym nad wodą powietrzu i mierząc za każdym razem stratę objętości gazu, dochodzi do wniosku, że powietrze składać się musi z dwóch płynów¹ różnych: „jeden z nich nie zdradza ani trochę własności przyciągania flogistonu, podczas gdy drugi (stanowi on mniej więcej czwartą część² całej masy powietrza) jest osobliwie zdolny do tego rodzaju przyciągania. Ale gdzie się podziewa ten rodzaj powietrza po zjednoczeniu się

¹ W owym czasie i ciecze i gazy obejmowano wspólną nazwą płynów. Gazy nazywano płynami elastycznymi.

² Jak wiemy dziś, ten czynny składnik powietrza stanowi około 23,15% całej masy powietrza.

z palną substancją, jest to sprawa, którą powinny rozstrzygnąć dalsze doświadczenia, nie zaś domysły“.

Próbuje zatem Scheele otrzymać na drodze chemicznych przemian „powietrze“ (dziś powiedzielibyśmy gaz), które by naśladowało ową część zwykłego powietrza, tak chciwie przyciągającą zawarty w palnych substancjach flogiston. Otrzymuje on to powietrze różnymi sposobami: łącząc na przykład na gorąco kwas siarkowy stężony ze sproszkowanym braunsztynem (MnO_2) lub ogrzewając znaną nam dziś jako tlenek rtęciowy — czerwoną rtęć strąconą (świadczy o tym notatka Scheelęgo z r. 1771 czy 1772).



Rys. 7.

Mniej więcej w tym samym czasie (w r. 1774) także Priestley, uczony angielski, zajęty był preparowaniem różnych rodzajów „powietrza“. Ogrzewał on nad rtęcią, w naczyniu zanurzone w wannie pneumatycznej, również napełnionej rtęcią (rys. 7) różne substancje, aby zbadać, czy nie wytwarza się przy tym jakiś nieznan rodzaj powietrza. Służyła do tego Priestleyowi wielka soczewka szklana, która mogła skupić promienie słoneczne na badanej substancji, zamkniętej nad rtęcią w naczyniu.

W ten sposób Priestley ogrzał kalcynowaną rtęć (ziemię), a zbadawszy otrzymane z niej powietrze, zauważył, że świeca pali się w nim niezwykle mocnym płomieniem. Podobny wynik otrzymał Priestley ogrzewając tak zwaną czerwoną rtęć strąconą (patrz § 210). Wynikało stąd, że kalcynowana rtęć i czerwona rtęć strącona jest to ta sama substancja.

W marcu 1775 roku Priestley zaczyna się domyślać, że nowe powietrze nadaje się do oddychania. Podał je zwykle stosowanej przez siebie próbie chemicznej (przy pomocy „nitrous air“, patrz tlenek azotu) z wynikiem dodatnim. Mysz, którą umieścił w zamkniętej przestrzeni, napełnionej badanym powietrzem, przeżyła w nim dwa razy dłużej, aniżeli podobna jej w tej samej objętości zwyczajnego powietrza. Co dziwne, powietrze, poddane próbie chemicznej po wyjęciu myszy, było „lepsze“ niż powietrze zwyczajne, gdy czas pobytu myszy był tu i tam jednakowy.¹ Po wielu próbach nowe powietrze oka-

¹ Tej nocy Priestley nie zmrzął oka; trwał on, jak sam powiada, „w najwyższym zdumieniu“.

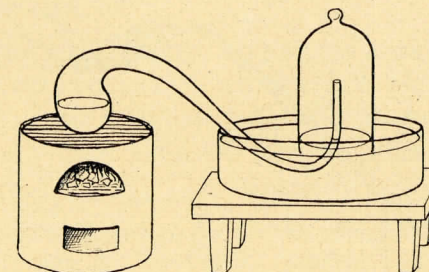
zało się „pięć do sześciu razy lepsze od najlepszego powietrza, jakie spotkał“.

Zgodnie z panującą teorią palenia, której Priestley był gorącym zwolennikiem, nazwał on nowy gaz „powietrzem pozbawionym flogistonu“.

Zwolennicy teorii Stahla wiedzieli, że pozbawiona flogistonu ziemia waży więcej niż metal, złożony z ziemi i flogistonu.

Wątpliwość stąd powstała uchylali jednak utrzymując, że „zapewne ziemia waży więcej niż metal; sprawia to flogiston; zmniejsza on ciężar ciała, w którym zawiera się, unosząc je do góry“ — coś jak powietrze zawarte w zanurzonej w wodzie beczce. Stąd ciało będzie ważyło więcej, gdy utraci swój flogiston. Inni mniemali, że „zysk lub strata na wadze to przypadek, istotną rzeczą jest zmiana własności“.

Antoni Wawrzyniec Lavoisier podaje doświadczenie (*Traité élémentaire de Chimie* 1789), które będzie odtąd klasycznym dowodem



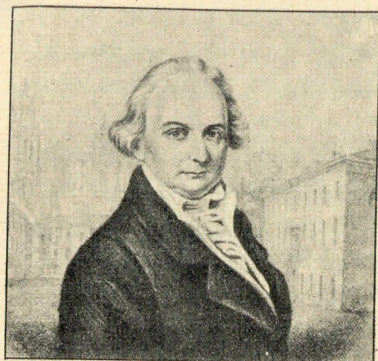
Rys. 8.

na poparcie nowej tlenowej teorii gorzenia. Była to synteza a następnie rozkład tlenku rtęciowego, wykonane pod kontrolą miary i wagi. Lavoisier nalewa do retorty 4 uncje rtęci. Wylot retorty wprowadza pod otwór szklanego klosza, zanurzonego w wannie z rtęcią (rys. 8). Objętość powietrza w retortce i kloszu wynosi łącznie 50 cali sześciennych.

Lavoisier ogrzewa rtęć tak długo, aż przestanie się tworzyć nalot rtęci kalcynowanej.

Na wytworzenie 45 granów czerwonego nalotu na rtęci zużywa się 7–8 cali sześciennych powietrza. Otrzymane 45 granów proszku oddają po ogrzaniu 7–8 cali sześciennych gazu i $4\frac{1}{2}$ grana rtęci.

Początkowo Lavoisier nazywa składniki powietrza „powietrzem czystym“ (air pur) i zepsutym (mofette atmosphérique).



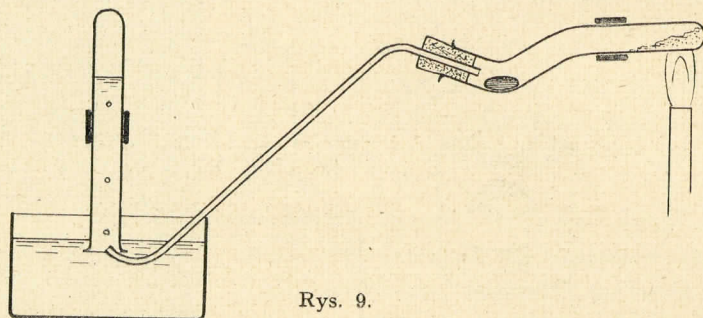
Jędrzej Śniadecki 1768–1838.

W roku 1787 przypisuje tlenowi rolę niezbędnego składnika kwasów, a wtedy nazywa dawne swe „powietrze czyste” pierwiastkiem kwasotwórczym. Stąd pochodzi nazwa „oxygenium”.

Teorię Lavoisiera rozpowszechnia w Polsce Jędrzej Śniadecki; nazywa on oxygenium kwasorodem.

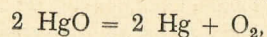
Uczeń Śniadeckiego, Jan Oczapowski, pierwszy wprowadza do słownictwa polskiego piękną nazwę tlen.

12. Otrzymywanie tlenu.

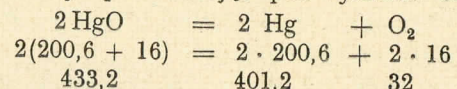


Rys. 9.

Metoda otrzymywania tlenu z rozkładu tlenku rtęciowego (rys. 9)

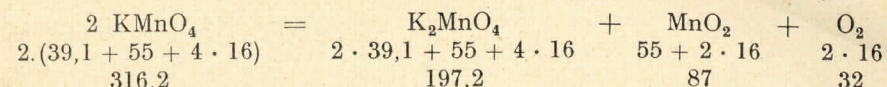


ważna pod względem historycznym, nie nadaje się do otrzymywania większych ilości tlenu. Tlenek rtęciowy jest materiałem drogim. Rozkład tlenku wymaga ogrzania do wysokiej temperatury. Wydajność tlenu jest niewielka. Łatwo możemy ją obliczyć podstawiając pod symbole odpowiednie liczby.



Na wytworzenie 32 mg tlenu, czyli 22,4 cm³ tego gazu w 0° i 760 mm (patrz ciężar właściwy tlenu, § 15), zużyjemy co najmniej (straty są nieuniknione) 433,2 mg tlenku rtęciowego.

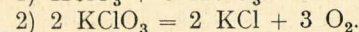
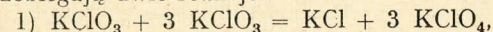
Znacznie dogodniejszą jest reakcja rozkładu nadmanganianu potasowego. Nadmanganian potasowy jest ciałem krystalicznym, ciemnofioletowym, o zielonym połysku. Rozkład nadmanganianu przebiega szybko w temperaturze bliskiej 100° (U). Wytwarza się przy tym brunatny dwutlenek manganu (braunsztyt) MnO₂, zielony (w roztworze wodnym) manganian potasowy K₂MnO₄ i tlen O₂.



Tę samą ilość 32 mg tlenu otrzymujemy z 316,2 mg nadmanganianu potasowego, który poza tym jest tańszy od HgO. Zdobywamy przy tym tlen znacznie mniejszym nakładem ciepła.

Inną dogodną metodą otrzymywania tlenu jest reakcja rozkładu chloranu potasowego. Przyspiesza reakcję dodanie dwutlenku manganu U.

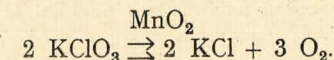
Rozkład chloranu potasowego jest procesem złożonym. Równocześnie przebiegają dwie reakcje:



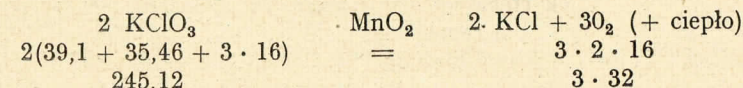
Reakcja utlenienia cząsteczek chloranu, kosztem innych cząsteczek tej soli, biegnie szybciej, aniżeli rozkład cząsteczek chloranu na chlorek i tlen. To znaczy, że większa część cząsteczek chloranu ulega reakcji pierwszej. Reakcję pierwszą nazywamy główną reakcją, reakcję drugą — poboczną. Dodatek MnO₂ znakomicie przyspiesza reakcję drugą. Wywiązywanie się tlenu, które w czystym chloranie mogliśmy zauważyć dopiero po stopieniu tej soli (temp. topn. wynosi 356°), tu w mieszaninie KClO₃ i MnO₂ idzie szybko już w temperaturze 100°.

Substancje, których obecność wpływa na zmianę szybkości reakcji, nazywamy katalizatorami a ich działanie katalizą. Charakterystyczną cechą zjawiska katalizy jest fakt, że masa użytego katalizatora nie ulega przy tym zmianie, o czym przekonywa nas zważenie tej substancji przed reakcją i po skończonym działaniu.¹

Podczas reakcji ilość dodanego dwutlenku manganu rzeczywiście nie ulega zmianie. Mówimy więc, że dwutlenek manganu katalizuje reakcję 2) i piszemy:

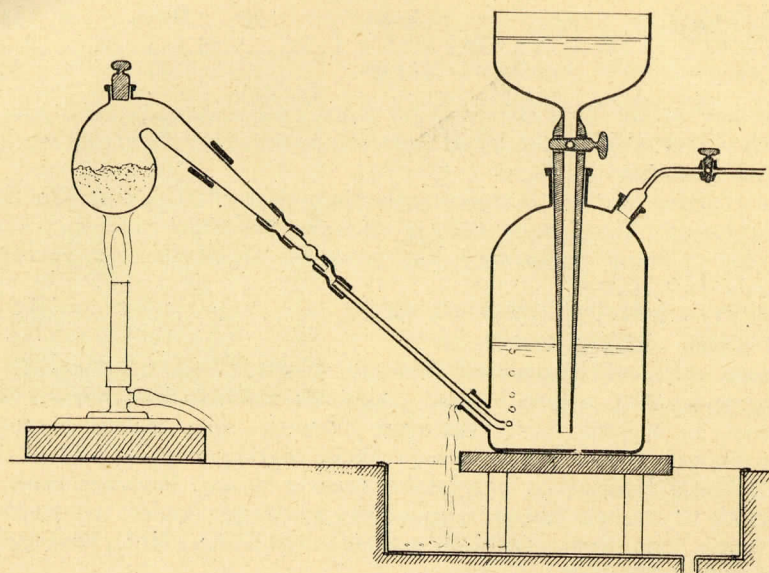


Temperatura, w jakiej przebiega rozkład KClO₃ wtedy, gdy dodaliśmy MnO₂, jest niska, wydajność reakcji duża w porównaniu z wydajnością reakcji rozkładu KMnO₄ lub HgO:



Z 245 mg chloranu otrzymujemy 96 mg tlenu. Reakcja rozkładu chloranu potasowego (kat. MnO₂) jest najtańszym laboratoryjnym sposobem otrzymywania tlenu. Przedstawia jednak niebezpieczeństwo wybuchu. Wybuch zdarzyć się może wtedy, gdy do mieszaniny KClO₃ i MnO₂ dostanie się jakieś ciało palne, np. drzewo, papier, węgiel. Dlatego też powinniśmy: 1) starannie obejrzyć materiały przed ich zmieszaniem, 2) zrobić wpierw próbę wywiązania tlenu z mieszaniny KClO₃ i MnO₂ na małą skalę (w epruwetce), nim przystąpimy do wytwarzania tlenu w większym aparacie.

¹ Katalizator różniący się stanem skupienia od ośrodka reagującego nazywamy substancją kontaktową.



Rys. 10.

Doświadczenie 13. Otrzymywanie tlenu z chloranu (katalizator MnO_2) w ilościach, nie przekraczających kilku litrów.

Do retorty, zaopatrzonej w doszlifowany korek szklany, wsypujemy obliczoną ilość chloranu potasowego z domieszką dwutlenku manganu. Ogrzewamy równomiernie retortę. Gdy tlen wyprze powietrze z retorty (próba żarzącym się łuczywkiem gazu, uchodzącego z wylotowej rurki aparatu), wprowadzamy wylotową rurkę do dolnego otworu szklanego zbiornika dla gazów (gazomierza) przy zamkniętych kranach (rys. 10). Po wyczerpaniu chloranu wyjmujemy wylotową rurkę ze zbiornika i zamykamy jego otwór. Stopniowo zmniejszamy ogień, wreszcie zaprzestajemy ogrzewania retorty.

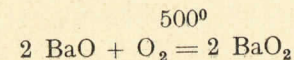
Gdybyśmy byli zmuszeni otrzymywać tlen na dużą skalę z materiałów tak drogich jak wymienione wyżej (nie wyłączając nawet chloranu), to cena jego byłaby zbyt wygórowana. Tańsza jest elektrolityczna metoda otrzymywania tlenu z wody. Polega ona na elektrolizie rozcieńczonego ługu sodowego. Obok tlenu tworzy się wówczas wodór.

Bieg reakcji elektrolizy rozpatrzmy w rozdziale 11 § 124.

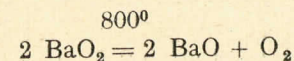
Niewyczerpanym źródłem tlenu jest powietrze, a cała trudność otrzymania zeń czystego tlenu polega na usunięciu pozostałych składników mieszaniny.

Z atmosfery tlen otrzymywano dawniej, przepuszczając strumień czystego powietrza nad ogrzany tlenkiem baru BaO (metoda Brina). Tlen

łączy się z tlenkiem baru, podczas gdy azot nie działa na tę substancję wcale.



Gdy potem podniesiemy temperaturę, tlenek barowy powstaje na nowo, tlen wydziela się.



Ta sama ilość tlenku baru może służyć do fabrykacji dowolnych ilości tlenu. Zamiast stosować zmiany temperatury, można prowadzić proces w temperaturze stałej (około 700°), na przemian to podnosząc ciśnienie do 2 kg na 1 cm^2 — wtedy przeważa synteza ($\text{BaO} + \text{O} = \text{BaO}_2$), to obniżając do 0,05 kg na 1 cm^2 — przeważa proces rozkładu ($\text{BaO}_2 = \text{BaO} + \text{O}$). Gaz, otrzymywany tą metodą, składa się w 90–96% z tlenu; resztę stanowi azot.

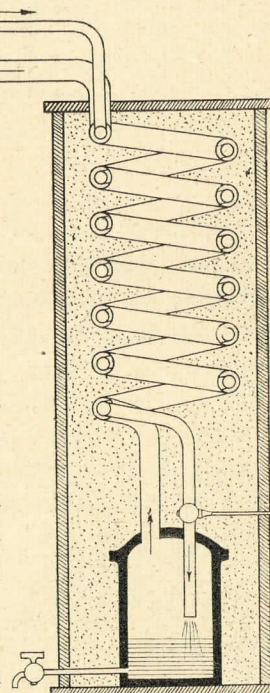
Metoda chemiczna otrzymywania tlenu z powietrza ustąpiła obecnie miejsca znacznie tańszej metodzie fizycznej. Największe ilości tlenu otrzymuje się dziś przez skraplanie powietrza (uwolnionego od pyłu, pary wodnej i dwutlenku węgla) metodą Lindego. Tlen oddziela się od azotu za pomocą destylacji cząstkowej skroplonego powietrza.

Uczni polscy, Wróblewski i Olszewski pierwsi w r. 1883 otrzymali takie ilości skroplonego tlenu, które się już nadawały do badań. Do dziś metoda ich jest stosowana w pracowniach, gdy chodzi o szybkie otrzymywanie ciekłego powietrza.

Skroplone powietrze otrzymuje się obecnie na wielką skalę w przemyśle. Nowoczesna metoda (Hampson, Linde) polega na rozprężaniu gazu. Gaz, zgęszczony pod ciśnieniem 200 atm., nagle rozrzedza się, wchodząc przez ciekłą rurkę do zbiornika (ciśnienie zmniejsza się do 20 atm.). Jedyne wyjście z tego zbiornika prowadzi przez przewód, który otacza rurkę doprowadzającą powietrze (patrz rys. 11). Obie współosiowe rurki zwinięte są w spiralę. Zbiornik, izolowany od dostępu ciepła, posiada kurek do wylewania ciekłego powietrza. Zastosowane tu są dwa czynniki oziębiające:

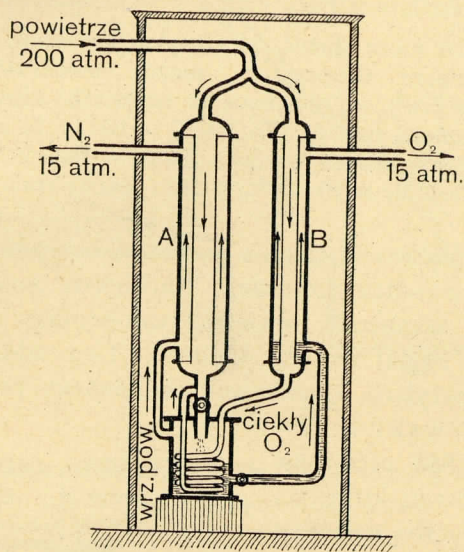
- 1) Rozprężenie gazu.
- 2) Oziębienie nowych ilości zgęszczonego gazu przez gaz rozprężony i oziębiony.

Temperatura wrzenia tlenu wynosi — $182,96^\circ$



Rys. 11.

azotu — $195,8^{\circ}$, różnica więc temperatur wrzenia stanowi $12,84^{\circ}$. Najprostszy aparat, służący do oddzielenia azotu od tlenu, wyobrażony jest schematycznie na rys. 12. Składa się on z dwóch połączonych ze sobą przyrządów Lindego (porównaj rys. 11). Dla uproszczenia rysunku, rury współosiowe spiralne wyobrażone tu są jako rury proste.



Rys. 12.



Rys. 13.

Strumień zgęszczanego powietrza wprowadzamy najpierw do przyrządu A pozostawiając krany przyrządu B zamknięte. Gdy w tym zbiorniku zgromadzi się dostateczna ilość skroplonego powietrza, otwieramy krany przyrządu B, a wtedy strumień zgęszczanego powietrza zasila oba przyrządy. Z przyrządu B powietrze wchodzi do miedzianej rurki, której spiralne zwoje spoczywają w zbiorniku, napelnionym teraz ciekłym powietrzem, i ogrzewa ciecz. Rurka łączy się przy pomocy wentyla z wewnętrzną rurką aparatu A. Powietrze w zbiorniku zaczyna wrzeć. Odparowuje przede wszystkim azot. Azot uchodzi do chłodnicy przyrządu A, a stamtąd do rury odprowadzającej. Tlen paruje w chłodnicy przyrządu B, skąd rurą wędruje do zbiorników.

Tlen ładuje się pod ciśnieniem 150 atmosfer do flasz stalowych, zamykanych i otwieranych za pomocą wentyla (rys. 13). Flasz te, czyli bomby, posiadają grube ściany; wytrzymałość ich sprawdza się pod ciśnieniem 250 atmosfer. Przewóz tlenu w tych ciężkich flaszach jest stosunkowo drogi. Zakładom przemysłowym, zużywającym pod-

czas fabrykacji niewielkie nawet ilości tlenu, może opłacać się wyrób tlenu na miejscu metodą elektrolityczną; przy dużym zapotrzebowaniu tlenu (lub azotu) konieczne jest wprowadzenie instalacji do skraplania powietrza. Tlen, otrzymywany metodą mechaniczną, nie jest zupełnie czysty, zawiera jeszcze od 2 do 4% azotu. Zanieczyszczenie takie nie wpływa szkodliwie na używalność tlenu technicznego, to znaczy tlenu na potrzeby techniczne. Nie zawsze też uda się nam otrzymać tlen czystszy metodą laboratoryjną; chyba że zachowamy specjalne ostrożności.

13. Zastosowanie tlenu.

W technice używa się tlenu do zasilania płomienia. Gazy palne: wodór H_2 , acetylen C_2H_2 , spalane w tlenie, dają płomień o bardzo wysokiej temperaturze, przydatny do przecinania grubych płyt metalowych, do wytapiania otworów w metalu i do spawania. Do tego celu służą specjalne palniki, w których gazy mieszają się ze sobą (przed spalaniem) bez niebezpieczeństwa wybuchu. Podobne palniki używane są do wytwarzania światła Drummonda, np. w reflektorach. Płomienia gazu świetlnego, zasilanego tlenem, używa się przy robotach szklarskich, tam gdzie mamy do czynienia ze szkłem trudnotopliwym. Tlen znajduje zastosowanie przy bieleniu różnych materiałów, przyspiesza również proces wysychania olejów. W lecznictwie używane są inhalacje tlenowe podczas osłabionej działalności płuc; tlen pomocny jest w ratowaniu topielców, osób zatrutych czadem i innymi gazami, wreszcie osłabionych po narkozie.

Tlen służy do odświeżania powietrza w łodziach podwodnych. Przydatny jest nurkom a także uczestnikom wypraw wysokogórskich. Korzystanie z przenośnego zbiornika z tlenem uniezależnia ludzi podczas wojny od konieczności wdychania powietrza atmosferycznego, zatrutego atakami gazowymi nieprzyjaciela.

14. Występowanie i rola tlenu w przyrodzie.

Tlenu jest na ziemi więcej niż jakiegokolwiek innego pierwiastka.

Z olbrzymich ilości tlenu, znajdujących się w dostępnej nam warstwie ziemi, czyli skorupie ziemskiej, możemy sobie zdać sprawę pamiętając, że masa wolnego tlenu, zawartego w oceanie powietrza, stanowi blisko $\frac{1}{4}$ (ściślej $23,15\%$) ogólnej masy atmosfery, że masa tlenu zawartego w hydrosferze (wodach ziemskich) wynosi blisko $\frac{8}{9}$ (ściślej $85,79\%$) jej ogólnej masy, że litosfera, czyli skalna warstwa skorupy

ziemskiej, składa się przeważnie z tlenków i ich połączeń. Przez skorupę ziemską w tych obliczeniach rozumiemy 20-kilometrową warstwę zewnętrzną kuli ziemskiej wraz z około 10-kilometrową warstwą atmosfery. Skały tak rozpowszechnione, jak piasek, glina, wapienie zawierają w swym składzie więcej niż połowę tlenu, co sprawia, że, średnio biorąc, masa tlenu, zawartego w litosferze, stanowi blisko połowę (ściślej 47,29%) jej masy.

Cała litosfera składa się przeważnie z soli kwasów tlenowych i tlenków. Występują tutaj przede wszystkim: krzemiany, jako minerały nadzwyczaj rozpowszechnione i bardzo różnorodne, dalej tlenek krzemu pod postacią kwarcu i innych minerałów do kwarcu zbliżonych, — tlenki i wodorotlenki żelaza, glinu, manganu, tytanu i innych pierwiastków, fosforany, węglany i siarczany. Przeglądając wykazy znanych minerałów dojdziemy łatwo do wniosku, że związki nieutlenione należą raczej — zarówno co do ich liczby jak i rozpowszechnienia — do wyjątków, związki utlenione natomiast stanowią regułę. W wielu przypadkach możemy obserwować działanie bezpośrednie tlenu na minerały, pierwotnie nie posiadające tego pierwiastka: tak np. siarczki przechodzą w siarczany, miedź rodzima przechodzi w tlenek miedzi, srebro utlenia się na powierzchni. W innych przypadkach równocześnie z utlenieniem odbywa się pod działaniem czynników atmosferycznych również uwodnienie, o czym będzie mowa dalej (§ 32).

Utlenianie stanowi jeden z procesów zjawiska wietrzenia minerałów i skał (porównaj § 32).

Ogromna przewaga związków tlenu w minerałach i skałach skorupy ziemskiej sprawia, że np. wyniki analizy ilościowej skał i wielu minerałów zwyczajowo podawane są w procentach wagowych poszczególnych tlenków jak SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 itd.

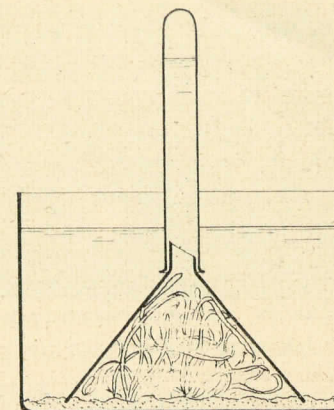
Podobnie w biosferze, nieprzebrana mnogość substancji, wchodzących w skład organizmów roślinnych i zwierzęcych, a zawierających węgiel, zawiera też i tlen. Reakcje utlenienia, które przebiegają nieustannie w tkankach zwierzęcych i roślinnych, są związane nierozdzielnie z życiem istot żywych. Stanowią one łącznie z procesami butwienia (utlenienia) materiałów martwych oraz spalania (pożary lasów, spalanie paliwa w przemyśle i gospodarstwie domowym) odwieczne pozycje w zużyciu tlenu atmosferycznego (O_2).

Wyszczególnione tu straty pokrywa proces asymilacji dwutlenku węgla. Żywa, zielona tkanka roślinna pochłania z powietrza dwutlenek węgla, a wydziela tlen. Niezbędnym warunkiem tej reakcji jest światło. W tkance zielonej na świetle proces asymilacji przeważa nad procesem oddychania, który w komórce z zieloną, jak i w każdej innej komórce żywej, trwa bez przerwy, na świetle czy w ciemności. Rośliny i zwierzęta wodne znajdują w wodzie potrzebny im

do życia tlen w postaci rozpuszczonej. Podobnie rozpuszczony dwutlenek węgla służy roślinom wodnym za pożywienie.

Doświadczenie 14. Otrzymywanie tlenu z procesu asymilacji dwutlenku węgla.

W niewielkim akwarium przykrywamy gromadkę liści moczarki kanadyjskiej (*Elo-dea canadensis*) dużym szklanym lejkiem. Pod lejek wpuszczamy strumień dwutlenku węgla, celem nasycenia nim wody. Wylot lejka nie dosięga powierzchni wody w wannie. Po nasyceniu wody nasuwamy na wylot lejka probówkę napełnioną wodą (rys. 14).



Rys. 14.

Wystawiamy wannę na działanie bezpośrednich promieni słońca. Po kilku dniach słonecznych, gdy w probówce zbierze się sporo gazu, zsuwamy ją z wylotu lejka i zamykamy korkiem pod wodą. Po wyjęciu probówki z wody badamy zebrany w niej gaz żarzącym się łuczywkiem.

15. Własności tlenu (O_2).

Tlen jest gazem bez barwy, smaku i zapachu, nieco cięższym od powietrza. 1 litr tlenu (0° , 760 mm) waży nad powierzchnią morza, pod 45° szerokości geograficznej 1,4289 grama, gdy 1 litr powietrza 1,2928 grama. Rozpuszczalność tlenu w wodzie wynosi w 0° 4,89 objętości gazu na 100 objętości wody; jest ona większa od rozpuszczalności azotu (ta równa się 2,35).

Temperatura wrzenia tlenu pod ciśnieniem 760 mm wynosi — 182.96° , krzepnięcia — 218.9° . Ciekły tlen jest cięższy od wody (C. wł. 1,13 g/cm³). Barwa ciekłego i stałego tlenu jest bładoniebieska. Ciężar cząsteczkowy tlenu wynosi 32, ciężar atomowy 16.

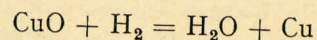
$$\text{O} = 16$$

Tlen należy do pierwiastków najbardziej czynnych chemicznie. Znany połączenia tlenu ze wszystkimi niemal pierwiastkami. Wyjątek stanowią gazy szlachetne. Gdy substancja łączy się z tlenem powoli, mówimy, że ulega utlenieniu. Jako przykład tej reakcji służyć może rdzewienie żelaza lub butwienie martwej tkanki roślinnej. Jeżeli reakcja z tlenem przebiega tak szybko, iż wytwarzające się ciepło wywołuje objawy ognia, czyli rozżarza reagujące ciała, wówczas mówimy o gorzeniu, czyli spalaniu się. Palenie się, rozumiane w znaczeniu ścisłym, jest to gwałtowne utlenianie się. W znaczeniu

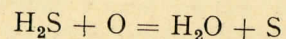
szerszym nazywamy paleniem się wszelką reakcję chemiczną, która odbywa się w ośrodku gazowym i powoduje, iż ciała reagujące rozżarzają się. W tym drugim znaczeniu możemy mówić np. o paleniu się wodoru lub miedzi w chlorze itp.

Musimy rozszerzyć pojęcie utlenienia. Utlenieniem nazywamy nie tylko bezpośrednie łączenie się ciała (prostego czy złożonego) z tlenem wolnym, lecz także reakcję wymienną, podczas której tlen wchodzi w połączenie z rozpatrywaną substancją, a odłącza się od innej. Taka reakcja jest jednocześnie utlenieniem i redukcją.

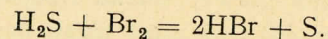
A więc rozważając na przykład reakcję



możemy mówić o utlenieniu wodoru i o odtlenieniu tlenku miedziowego. Utlenieniem nazywamy także reakcję odbierania wodoru. A więc reakcja



jest reakcją utlenienia siarkowodoru. Wodór w tej reakcji połączył się z tlenem tworząc tlenek, wodę. Przez analogię nazywamy również utlenieniem i taką reakcję, gdzie inny pierwiastek niż tlen odbiera od związku wodór, np.



W ten sposób, jakby przeciwstawiając sobie wzajemnie oba pierwiastki — składniki wody, obejmujemy wspólną nazwą dwie reakcje, reakcję dodania tlenu do danego związku i reakcję zubożenia go w wodór.

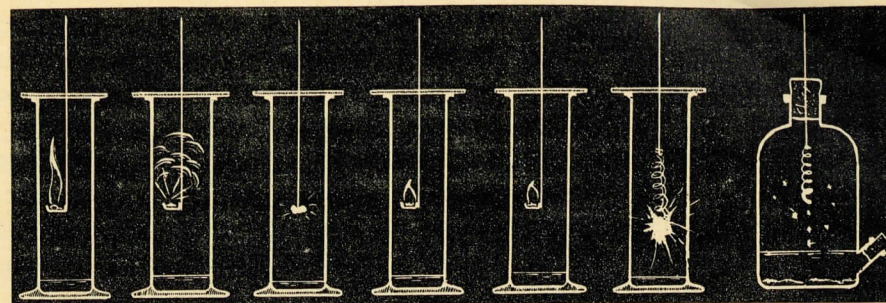
16. Synteza tlenków i ich podział na dwie klasy.

Doświadczenie 15. Spalanie ciał prostych w tlenie.

Napełniamy tlenem ze zbiornika 6 cylindrów i 1 butelkę. Tlen wprowadzamy do naczyń napełnionych wodą. Do każdego cylindra wpuszczamy tyle tlenu, aby po odwróceniu cylindra pozostało w nim wody na wysokość 2–3 cm. Jedynie cylinder 4 i 5 napełniamy tlenem po brzegi¹. Butelkę, po wysypaniu do niej piasku, napełniamy przez otwór dolny; pozostawiamy w niej wody na wysokość 4–6 cm.

W cylindrach spalamy: w jednym siarkę, w drugim fosfor bezbarwny, w trzecim węgiel, w czwartym potas, w piątym sól, w szóstym magnez, wreszcie w butli żelazo. Siarkę, fosfor, potas i sól spalamy na malutkich miseczkach porcelanowych, osadzonych na drucie; węgiel, magnez (wstęgę), żelazo (sprężynkę stalową) umocowujemy bezpośrednio do grubych drutów miedzianych. Wstążkę magnezową zwijamy spiralnie. Do końca sprężynki stalowej przy-

¹ Nalejemy do nich wody po spalaniu potasu i sodu.



Rys. 15.

twierdzamy kawałek hubki, którą zapalamy przed wprowadzeniem sprężynki do tlenu. Rys. 15 wyobraża naczynia z tlenem, każde z nich w chwili spalania się ciała: 1) siarkę, 2) fosfor, 3) węgiel, 4) potas, 5) sól, 6) magnez, 7) żelazo.

Po paru minutach nalewamy do pierwszych trzech cylindrów stężonego fiołkowego roztworu lakmusowego, do następnych trzech, tych mianowicie, w których spaliliśmy metale, po kilka kropel alkoholowego roztworu fenoloftaleiny. Obserwujemy zabarwienie wody w cylindrach.

Reakcje spalania wyrażamy w sposób następujący:

- 1) $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$ ^{gaz}
- 2) $4 \text{P} + 5 \text{O}_2 = 2 \text{P}_2\text{O}_5$ ^{ciało stałe}
- 3) $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ ^{gaz}
- 4) $\text{K} + \text{O}_2 \rightarrow \text{tlenki stałe o różnym składzie}$
- 5) $\text{Na} + \text{O}_2 \rightarrow \text{tlenki stałe o różnym składzie}$
- 6) $2 \text{Mg} + \text{O}_2 = 2 \text{MgO}$ ^{ciało stałe}
- 7) $3 \text{Fe} + 2 \text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$ ^{ciało stałe}

Tlenek, otrzymany ze spalania żelaza, nie rozpuszcza się w wodzie. Jego działanie chemiczne na wodę jest niedostrzegalne. Inaczej zachowują się wszystkie inne tlenki, a więc:

- 1) $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$
- 2) $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{HPO}_3$
- 3) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$
- 4) $\text{Tlenki potasowe} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KOH} + \dots$
- 5) $\text{Tlenki sodowe} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \dots$
- 6) $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg(OH)}_2$

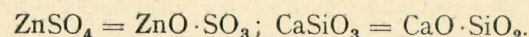
Pierwsze trzy tlenki tworzą z wodą kwasy. Następne trzy tworzą zasady. Zwiększając liczbę doświadczeń moglibyśmy stwierdzić, że

niemetale spalają się na tlenki, z których działania na wodę powstają kwasy, metale spalają się na tlenki — ciała stałe, które, w przypadku gdy się rozpuszczają w wodzie, reagując z wodą tworzą zasady.

Podziałowi ciał prostych na niemetale i metale odpowiada podział tlenków na kwasowe i zasadowe. Tlenki kwasowe nazywamy inaczej bezwodnikami kwasowymi.

Wiemy, iż sól powstaje z kwasu przez zastąpienie w nim wodoru metalem. Jest ona połączeniem metalu z resztą kwasową.

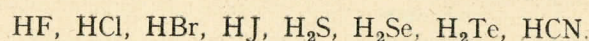
Sole kwasów tlenowych możemy także rozpatrywać jako połączenia tlenków zasadowych z bezwodnikami. Na przykład:



Lavoisier uważał, że tlen jest niezbędnym składnikiem wszelkich kwasów. Takie jest pochodzenie nazwy tlenu *Oxygenium* (ὀξύς = kwaśny).

Przypuszczał on, że kwas solny jest połączeniem tlenu z nieznanym rodnikiem. Nazywa on tę hipotetyczną grupę atomów „radical muriatique” (*muria*, łac. woda słona). Autorytet Lavoisier’a wpłynął na rozpowszechnienie się jego poglądu wśród chemików. Na początku ubiegłego wieku chlor był uważany za ciało złożone, zawierające tlen, a kwas solny za połączenie wodoru z tą złożoną substancją. Chlor nazywano „gaz oxymuriatique” (dosłownie gaz tleno-solny). Główną zasługę sprostowania tego błędu należy przypisać Davy’emu (1810). Dowiódł on, że chlor jest ciałem prostym.

Obecnie wiemy, że tlen jest niezbędnym składnikiem wszelkich zasad, ale nie wszystkich kwasów. Znamy cały szereg kwasów bez-tlenowych, a więc:



17. Spalanie w powietrzu a spalanie w tlenie.

Jeżeli porównamy spalanie pewnej substancji w powietrzu ze spalaniem tejże substancji w tlenie (dośw. 15), zaobserwujemy szybszy i świetniejszy przebieg procesu gorzenia w tlenie.

Ciepło uzyskane ze spalania tej samej ilości substancji w powietrzu i w tlenie jest jednakowe.

Natomiast temperatura, do jakiej rozgrzewa się spalana substancja, jest w tlenie znacznie wyższa. Zrozumiemy to łatwo zważywszy, że w jednostce objętości powietrza tlen zajmuje tylko jedną piątą.

Zależnie od tego, czy w krótszym, czy w dłuższym czasie zużywa się

pewna ściśle określona część substancji, na przykład połowa początkowej ilości, mówimy, że reakcja przebiega szybciej lub powolniej.

Z badań wykonanych nad niezliczoną liczbą reakcji wynika, że:

1) Szybkość reakcji zależy od stężenia reagujących gazów (i rozтворów), 2) od temperatury.

Stwierdzone zostało, że szybkość reakcji jest proporcjonalna do stężenia i że możemy ją powiększyć blisko dwukrotnie przez podniesienie temperatury o 10^0 .

W czystym tlenie, dzięki większemu stężeniu O_2 , szybkość reakcji jest większa. Szybko też wydziela się ciepło, a więc temperatura wzrasta gwałtowniej i podnosi się wyżej. Poza tym w powietrzu część ciepła tracimy na ogrzanie azotu, co obniża temperaturę płomienia.

W wyższej temperaturze parowanie odbywa się energiczniej, stąd dłuższy płomień siarki, sodu, potasu, spalanych w czystym tlenie. Natężenie światła jest większe (oślepiające światło fosforu, węgla, magnezu).

18. Fizjologiczne działanie tlenu.

Oddychanie nasze polega na rytmicznym odświeżaniu powietrza w płucach. Wdychając powietrze doprowadzamy zawarty w nim tlen do pęcherzyków płucnych, w których zachodzi reakcja łączenia się barwnej substancji czerwonych ciałek krwi, czyli hemoglobiny, z tlenem. Połączenie hemoglobiny z tlenem — oksyhemoglobina — jest związkiem nietrwałym, substancją utleniającą. Krew niesie oksyhemoglobinę do tkanek; tu następuje oddanie tlenu. Utlenienie substancji tkanek jest reakcją wydzielającą ciepło; wydzielane ciepło podtrzymuje stałą temperaturę naszego ciała (około 37^0). W powietrzu wydychanym znajdują się produkty utlenienia: para wodna i dwutlenek węgla. Wydychane powietrze zawiera zamiast 20% $15,8\%$ tlenu. Nie podtrzymuje ono palenia się świecy (U), minimalne zaś stężenie tlenu w powietrzu powinno wynosić 17% , aby mogła się w nim palić świeca.

Dorosły człowiek zużywa dziennie około 750 gramów, czyli około 0,6 metra sześciennego tlenu. Organizm nasz dostosował się w ciągu wieków do tego stężenia tlenu, jakie panuje w powietrzu (około 20%). Wielkie stężenie tlenu, pomocne w wypadkach wyjątkowych, działa szkodliwie, gdy jest stosowane nieogłędnie. Dolna, minimalna (przy której człowiek może żyć) granica stężenia tlenu wynosi 10% .

Powietrze, zawierające normalną, pełną zawartość tlenu, jest ważnym warunkiem zdrowia przede wszystkim dlatego, że zapewnia nor-

malną wymianę materii. Nie należy jednak zapominać o innym jeszcze znaczeniu powietrza. Tlen działa szkodliwie na niektóre bakterie chorobotwórcze. Częste i staranne wietrzenie mieszkań jest ważnym wskazaniem higieny.

Rozdział 3.

WODÓR

19. Odkrycie wodoru.

W roku 1766 angielski uczonec, Cavendish, odróżnił gaz, otrzymywany z działania rozcieńzonego kwasu siarkowego lub solnego na metale (np. żelazo, cynk, cynę), od innych gazów palnych i stwierdził, że ze spalania tego gazu powstaje woda. Lavoisier nazwał wykryty przez Cavendish'a gaz hydrogenium, co oznacza pierwiastek tworzący wodę.

20. Występowanie wodoru.

Masa wodoru, zawartego w skorupie ziemskiej, stanowi wagowo nieco poniżej 1%. Pod względem obfitości w skorupie ziemskiej wodór zajmuje dziewiąte miejsce. W stanie wolnym występuje wodór bardzo rozrzedzony w atmosferze powyżej 70 km i w gazach wulkanicznych, w tych ostatnich razem z parą wodną, tlenkiem węgla, dwutlenkiem węgla i metanem. Wykryto go również w żelazie meteorycznym, gdzie występuje jako główny składnik gazowy (65% ogólnej zawartości gazów).

Główną jednak formą występowania wodoru jest woda H_2O , a mianowicie: wolna woda, której głównym zbiornikiem na kuli ziemskiej są oceany (wody rzek i jezior oraz para wodna atmosfery stanowią w porównaniu z nimi pozycję znikomą), i woda związana, zawarta w minerałach i skałach, czy to pod postacią wilgoci, czy też wody krystalizacyjnej. Woda wolna stanowi około 75% całkowitej ilości wody obecnej w skorupie ziemskiej. Prócz tego wodór odgrywa bardzo ważną rolę jako jeden z pierwiastków, tworzących organizmy roślinne i zwierzęce wraz z tlenem, węglem, azotem, fosforem i siarką. Średnia zawartość wodoru w organizmach wynosi 10%, podczas gdy tlen stoi pod tym względem na naczelnym miejscu, gdyż zawartość jego wynosi przeszło 50%. Należy specjalnie podkreślić, że obydwa te pierwiastki ilością swą znacznie przewyższają węgiel, tę, rzecz można, główną podstawę życia organicznego. Znajdujemy też wodór w węglowodorach, z których się składa ropa naftowa, czyli olej skalny. Powstaje ona przez rozkład szczątków organicznych.

Do związków, zawierających wodór, należą wszystkie kwasy i wszystkie zasady.

Gaz świetlny jest mieszaniną kilku gazów; głównym jej składnikiem jest wodór, którego ilość stanowi blisko połowę całkowitej objętości mieszaniny.

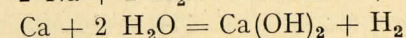
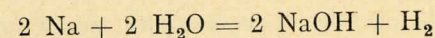
21. Otrzymywanie wodoru (H_2).

Wodór otrzymywać możemy działając metalami nie tylko na rozcieńczone kwasy, ale również na wodę.

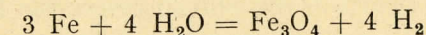
Metale o ciężarze właściwym niższym od pięciu, czyli metale lekkie, reagują z wodą wypierając z niej wodór. Należą do nich potas, sód, wapń i magnez. Żelazo posiada tę samą własność, chociaż należy do metali ciężkich. Metale szlachetne, jak platyna, złoto, srebro i niektóre z innych, na przykład cyna, nie wywołują chemicznej przemiany wody i całkowicie są odporne na działanie zarówno wody gorącej, jak i pary wodnej.

Z wymienionych wyżej najaktywniejszym metalem, to znaczy metalem najgwałtowniej reagującym z wodą jest potas, następnie idzie sód, po tym wapń, magnez, glin, żelazo. Porządek ten jest zgodny z kolejnością, w jakiej występują metale w szeregu elektrochemicznym (patrz rozdz. 19 § 204).

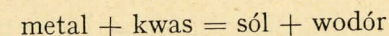
Podczas reakcji metalu lekkiego z wodą, oprócz wodoru, który wydziela się jako gaz, otrzymujemy wodorotlenek, który pozostaje w roztworze, na przykład:



Reakcja pary wodnej z żelazem daje się wyrazić równaniem



Typowe zachowanie się rozcieńczonych kwasów względem metali



nie dotyczy 1) metali szlachetnych, jak złoto, platyna

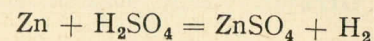
2) kwasów utleniających, jak kwas azotowy HNO_3

Złoto i platyna nie reagują wcale z rozcieńczonymi kwasami. Metale reagujące z kwasem azotowym nie rugują zeń wodoru: tworzą się wówczas tlenki azotu a zamiast wodoru otrzymujemy wodę.

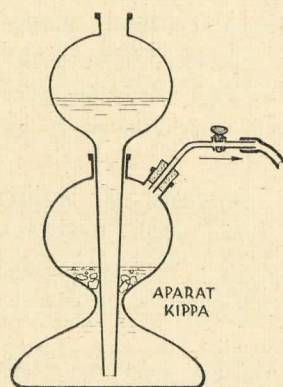
Technicznie otrzymujemy wodór: 1) poddając elektrolizie zakwaszoną kwasem siarkowym wodę, 2) z reakcji żelaza i pary wodnej, 3) wody i wodoru wapnia CaH_2 , 4) ługu sodowego i glinu, 5) ługu sodowego i żelazo-krzemu.

Są to wszystko tanie metody wytwarzania wodoru.

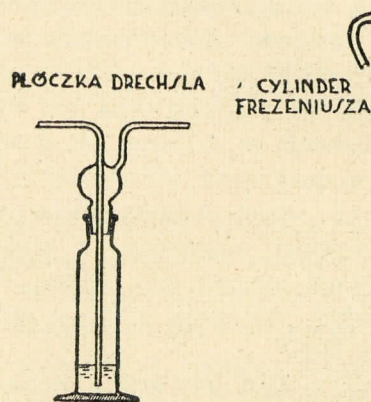
Gdy w laboratorium chcemy otrzymać ilości wodoru, nie przekraczające kilkunastu litrów, posługujemy się często reakcją:



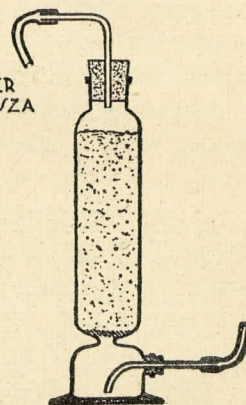
Działamy w aparacie Kippa (rys. 16) rozcieńczonym kwasem siarkowym (1 objętość kwasu o ciężarze właściwym 1,84 i 5 objętości wody)



Rys. 16.



Rys. 17.



Rys. 18.

na cynk w kawałkach (N). Oczyszczamy wodór od domieszek, przepuszczając go przez płuczkę (rys. 17) z roztworem nadmanganianu potasu, i osuszamy stosując płuczkę ze stężonym kwasem siarkowym lub lepiej cylinder Freseniusa (rys. 18) z bezwodnym chlorkiem wapnia.

22. Prawo stałości składu. Równoważnik chemiczny.

Główną cechą, odróżniającą związek chemiczny od mieszaniny, stanowi stałość ilościowego składu związku (§ 6, dośw. 6).

Stosunek ilościowy pierwiastków w każdym odrębnym związku chemicznym jest zawsze stały, charakterystyczny dla danego związku.

Na początku ubiegłego wieku (1800–1808) uczony francuski Proust bronił zasady stałości składu związków chemicznych prze-

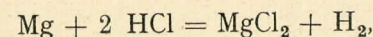
ciwko Bertholletowi. Berthollet nie odróżniał związków od roztworów, pod względem ilościowego ustosunkowania składników.

Dziś prawo stałości stosunków znajduje potwierdzenie w niezliczonych badaniach.

Pracami nad wagowym oznaczeniem stosunków ilościowych wstawili się uczone szwedzki Jan Jakub Berzelius (1779–1848), francuski Jan Chrzyciel Andrzej Dumas (1800–1884), belgijski Jan Serwacy Stas (1813–1891), szwajcarski Jan Karol Galissard de Marignac (1817–1894).

Wróćmy do reakcji rozcieńzonego kwasu i metalu.

W reakcji magnezu i kwasu solnego

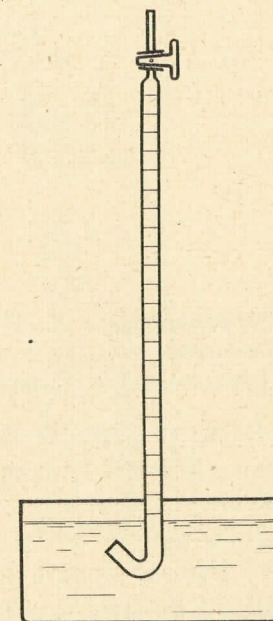


zarówno chlorowódz jak chlorek magnezu, posiadają stały skład chemiczny. Wynika stąd, że pewnej ilości magnezu, zużytego w reakcji, musi odpowiadać ściśle określona ilość wodoru.

Równoważnikiem chemicznym nazywamy tę liczbę jednostek wagowych metalu, która się zużywa na wydzielenie 1,008 tejże jednostki wodoru.

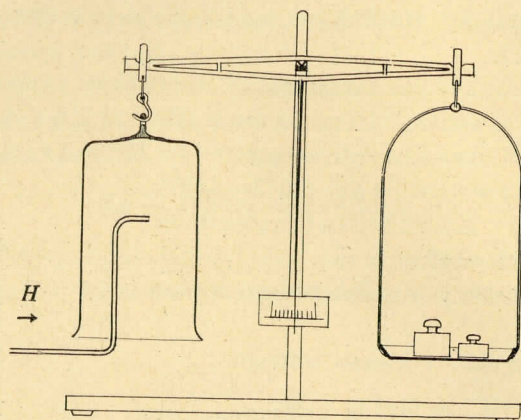
Równoważnik różnych metali możemy oznaczać wprowadzając odważoną ilość metalu do eudiometru, wyobrazonego na rys. 19. Po doprowadzeniu cieczy do tego samego poziomu w eudiometrze i naczyniu, notujemy objętość zebranego wodoru. Znając prężność pary wodnej w temperaturze doświadczenia oraz gęstość wodoru w tejże temperaturze i pod ciśnieniem panującym w chwili doświadczenia, możemy obliczyć ilość gramów zebranego wodoru. Przeliczenie magnezu na 1,008 grama wodoru da nam równoważnik magnezu.

Równoważnik	magnezu	wynosi	12,16
	wapnia	„	20,035
	cynku	„	32,69
	glinu	„	8,99



Rys. 19.

23. Własności fizyczne wodoru H_2 .



Rys. 20.

Doświadczenie 16. Wpuszczamy strumień wodoru do cienkiego klosza, zawieszonego na jednym z ramion wagi i zrównoważonego (rys. 20). Obserwujemy naruszenie równowagi.

Pomiary dokładne dowiodły, iż wodór jest **14,38** razy lżejszy od powietrza. Jeden litr wodoru waży (0° , 760 mm, 45° szerokości geograficznej, nad pow. morza) 0,08988 g.

Mała gęstość wodoru sprzyja stosowaniu go do napełniania balonów. Palność wodoru jest jednak w aeronautyce przyczyną częstych katastrof (katastrofa angielskiego sterowca R 101 w 1930 r., niemieckiego Hindenburg w 1937 r.).

Ciężar atomowy wodoru jest najniższym ze znanych ciężarów atomowych $H = 1,008$.

Z reguły Avogadry (patrz § 56) wynika, że gęstość gazów jest proporcjonalna do ich ciężaru cząsteczkowego.

Wodór jako gaz o najlżejszej cząsteczce ($H_2 = 2,016$), a więc posiadający najmniejszą gęstość, szybciej od innych gazów dyfunduje i szybciej przenika przez porowate przegrody.

Doświadczenie 17. Przenikanie wzajemne (osmoza) gazów przez porowatą przegrodę. Odwrócony dnem do góry cylinder z niepolewanej, wypalanej gliny łączymy szczelnie (patrz rys. 21) z flaszka Woulfe'a, do której nalewamy wody. Zawieszamy nad cylindrem klosz. Gdy napełnimy klosz wodorem, z wylotowej rurki flaszki Woulfe'a wytryska fontanna, świadcząca o wzroście ciśnienia w łącznej przestrzeni: cylindra, rurki i flaszki. Po zdjęciu klosza zauważamy pęcherzyki powietrza, wchodzące do flaszki przez rurkę wylotową. Świadczy to o spadku ciśnienia w aparacie.

Przestrzeń ABC przed wypuszczeniem wodoru była napełniona powietrzem. Wzrost ciśnienia w tej przestrzeni możemy wytłumaczyć sobie przenikaniem wodoru przez porowate ścianki cylindra. Przy tym powietrze nie zdąży tak szybko opuścić cylindra przez tę samą porowatą przegrodę, jak szybko przenika do wnętrza wódór. Zdjęcie klosza powoduje powrotną wędrówkę wodoru z cylindra do otaczającej przestrzeni, gdzie stężenie tego gazu jest teraz mniejsze. Powietrze nie zdąży zastąpić wodoru drogą przenikania. Wyrównanie ciśnienia z otaczającą atmosferą nastąpi szybciej dzięki przedostaniu się pęcherzyków powietrza przez warstwę wody we flaszce, aniżeli w drodze przenikania przez porowate ścianki cylindra.

Zjawisko niejednakowej szybkości dyfuzji rozpatrywanych gazów przez porowatą przegrodę zrozumiemy, jeśli założymy że średnia prędkość cząsteczek wodoru jest większa od takiejże prędkości cząsteczek azotu i tlenu powietrza.

W r. 1832 T. Graham zbadał ilościowo zależność pomiędzy szybkością dyfuzji gazu poprzez cienkie porowate ścianki a gęstością gazu.

Względne szybkości dyfuzji są, jak się okazało, odwrotnie proporcjonalne do pierwiastków kwadratowych z gęstości gazów.

Oznaczając przez $C_1 : C_2$ stosunek szybkości dyfuzji dwóch gazów, a odpowiednio przez D_1 i D_2 gęstość każdego z nich (względem wodoru), mamy

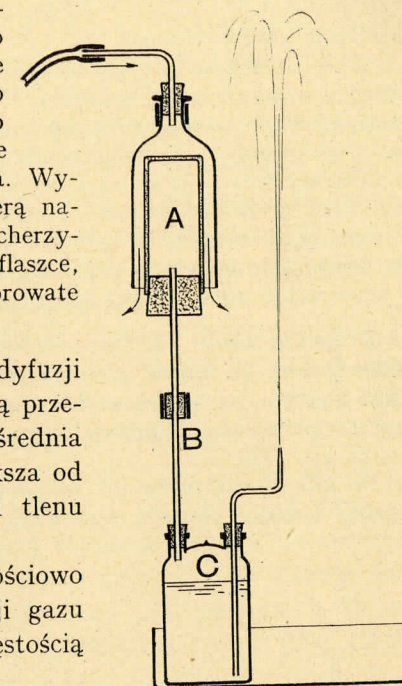
$$\frac{C_1}{C_2} = \sqrt{\frac{D_2}{D_1}}$$

(prawo Grahama).

Na podstawie prawa Grahama oparta jest metoda rozdzielania składników mieszaniny gazów za pomocą porowatej przegrody, zwana atmolizą.

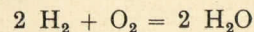
24. Własności chemiczne wodoru.

Doświadczenie 18. Wybuch mieszaniny piorunującej. Napełniamy nad wodą dwie trzecie cylindra szklanego (pojemność cylindra około 300 cm^3) wodorem z aparatu Kippa, jedną trzecią tlenem ze zbiornika. Po



Rys. 21.

zamknięciu i odwróceniu cylindra owijamy go płótnem. Zsuwamy płytkę i natychmiast zapalamy mieszaninę gazową. Nagłe rozszerzenie się gazu na skutek egzotermicznej reakcji

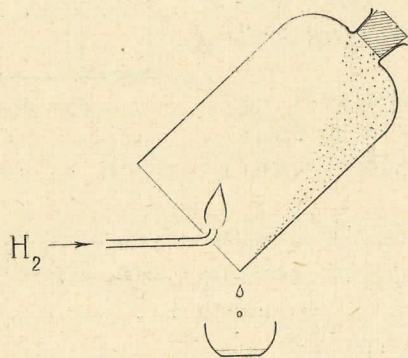


powoduje głośny wybuch.

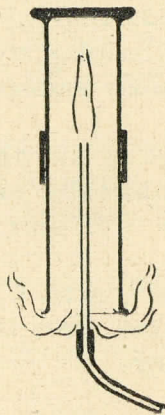
Wychyb mieszaniny piorunującej w naczyniu zamkniętym może wywołać rozerwanie ścian naczynia. W dalszych doświadczeniach będziemy zapalali wodór u wylotu rurki aparatu, w którym wytwarzamy ten gaz, bądź też u wylotowej rurki połączonego z nim cylindra Freseniusa. Aby uniknąć niebezpieczeństwa (w aparacie może pozostać nieusunięte powietrze), musimy przedtem sprawdzić szczelność korków i połączeń i spalić oddzielną próbkę otrzymanego wodoru. W tym celu napełniamy nad wodą wodorem probówkę. Po zamknięciu i wyjęciu probówki z wody odmykamy ją i zapalamy wodór u jej wylotu; jeżeli próbka spala się spokojnie, wodór nie zawiera powietrza.

Doświadczenie 19. Zestawiamy aparat, jak wskazano w końcu § 21. Po sprawdzeniu, że wodór nie zawiera powietrza, zapalamy go u wylotowej rurki aparatu. Strumień wodoru powinien wystarczać do trwałego zasilania sporego płomienia. Wprowadzamy rurkę z palącym się wodorem pod klosz (patrz rys. 22).

Po kilkunastu minutach zobaczymy skroploną wodę w podstawionej miseczce. Gasimy płomień zamykając kran aparatu Kippa.



Rys. 22.



Rys. 23.

Doświadczenie 20. Napełniamy wodorem spory cylinder (500 cm³) suchy (rys. 23). Po usunięciu rurki, doprowadzającej wodór, wprowadzamy do cylindra zapaloną świeczkę. Świeczka zapala wodór u wylotu cylindra a sama w nim gaśnie. Wodór u wylotu cylindra pali się w powietrzu. Po wyjęciu świeczki szybko wprowadzamy do cylindra rurkę doprowadzającą tlen. Widzimy płomień tlenu w atmosferze wodoru, a rośną na ścianach cylindra.

Reakcje, połączone z wydzielaniem się ciepła, nazywamy reakcjami egzotermicznymi. Reakcje łączenia się żelaza i siarki, węgla

i tlenu, również rozpatrzona przed chwilą reakcja syntezy wody są to reakcje egzotermiczne. Odróżniamy je od reakcji, którym towarzyszy pochłanianie ciepła i których niezbędnym warunkiem jest stałe zasilanie ciepłem z zewnątrz. Takie reakcje nazywamy reakcjami endotermicznymi. Rozkład tlenu rtęci jest reakcją endotermiczną.

Płomieniem nazywamy pewną masę gazu, która silnie rozgrzewa się na skutek reakcji egzotermicznej. Reakcja w rozpatrywanym wyżej przykładzie spalania zachodzi w warstwie zewnętrznej płomienia. Tu tlen łączy się z wodorem; wytwarzające się przy tym ciepło rozgrzewa zarówno położone głębiej warstwy gazu, jak warstwy zewnętrzne, stykające się ze sferą reakcji.

Wodór zapala się dopiero wtedy, gdy jest ogrzany do 700°, to znaczy, iż w tej temperaturze (temperaturze zapłonu) szybkość reakcji egzotermicznej wodoru z tlenem jest dostatecznie wielka, aby trwale rozżarzać łączące się ze sobą (na powierzchni zetknięcia) gazy. Nie oznacza to, aby w temperaturze niższej od 700° reakcja nie zachodziła wcale; zachodzi ona, ale znacznie wolniej. Doświadczenia uczą, że obniżenie temperatury o 10° zmniejsza szybkość reakcji dwukrotnie, zatem w 690° szybkość reakcji jest dwa razy, w 680° cztery razy mniejsza niż w 700° itd. Szybkość łączenia się wodoru z tlenem w temperaturze pokojowej możemy praktycznie uważać za równą zeru.

Zetknięcie z platyną znacznie powiększa szybkość reakcji tlenu z wodorem, a więc obniża temperaturę zapłonu. Na tej podstawie zbudował Döbereiner (w 1822 r.) samozapalającą się lampkę wodorową — mało jednak praktyczną, albowiem zanieczyszczenia wodoru hamują przyspieszające działanie platyny („zatruwając kontakt”).

Spora ilość ciepła, wytwarzającego się podczas spalania wodoru przy dużej szybkości reakcji, sprawia, iż spalanie wodoru w tlenie stanowi w umiejętnie zbudowanych palnikach źródło bardzo wysokiej temperatury. Tlenowodorowy płomień topi nawet platynę (temp. topnienia 1773°), przeto używany bywa do topienia i spawania metali.

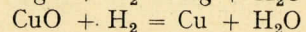
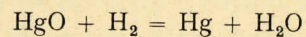
Wiadomo, iż ciała stałe rozżarzone — świecą. Przy tym natężenie światła jest tym większe, im wyższa jest temperatura. Jeżeli skierujemy tlenowodorowy płomień na kawałek wapna, wapno żarzące daje oślepiające światło, zwane światłem Drummonda.

Z poprzednich doświadczeń przekonaliśmy się, że podczas reakcji spalania wodoru, wyzwala się duża ilość ciepła.

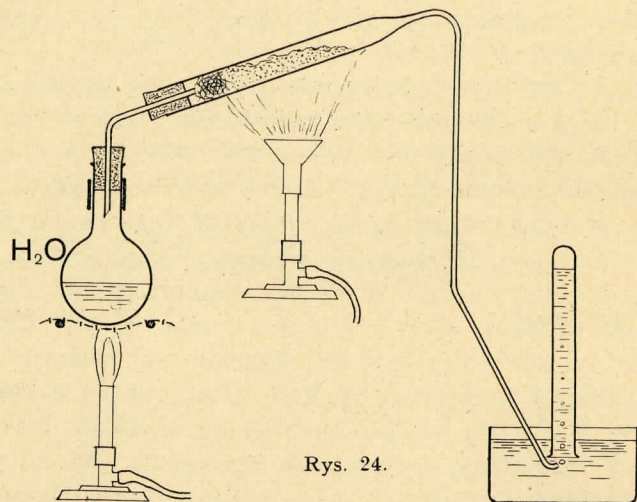
25. Odtlenienie za pomocą wodoru.

Doświadczenie 21. Przepuszczamy suchy wodór przez ogniotrwałą rurkę szklaną, w której rozszerzeniu umieściliśmy tlenek rtęciowy. Z lekka ogrzewamy rurkę. Tworzy się rtęć i woda. Powtarzamy to samo z tlenkiem miedziowym — otrzymujemy podobny wynik; wreszcie z tlenkiem magnezowym — wynik będzie ujemny.

Wyrażamy przerobione reakcje w formie równań:



Reakcję odtlenienia nazywamy inaczej reakcją redukcji.



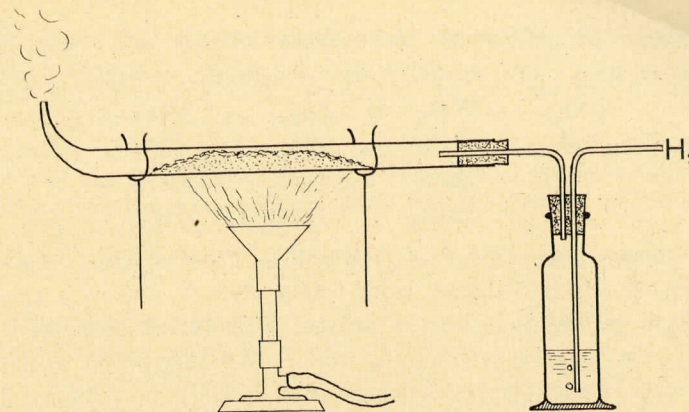
Rys. 24.

Doświadczenie 22. Otrzymywanie wodoru z pary wodnej działaniem żelaza. Do kolby nalewamy niewielką ilość wody, do rurki z trudnotopliwego szkła wsypujemy czyste żelazo w proszku. Zestawiamy aparat, jak wskazano na rys. 24. Doprowadzamy wodę do wrzenia, wzmacniamy równocześnie płomień, który ogrzewa rurkę z żelazem. Wylotową rurkę wprowadzamy do wianienki pneumatycznej. Zbieramy gaz w probówce napełnionej wodą. Stwierdzamy, że gaz zebrany w probówce jest palny.

Przebieg reakcji:

1) tlenek wodoru + żelazo = tlenek żelaza + wodór.

Doświadczenie 23. Otrzymywanie wody z wodoru i tlenku żelaza. Wprowadzamy do rurki z trudnotopliwego szkła zwężonej u wylotu (patrz rys. 25) suchy tlenek żelaza (niemagnetyczny). Przepuszczamy przez rurkę czysty i suchy wodór z opatrzonego odpowiednimi płuczkami aparatu Kippa. Ogrzewamy rurkę palnikiem. Obserwujemy rosę, osiadającą na zimnych ścianach rurki u jej wylotu, obserwujemy także ciemnienie rdzawego tlenku. Ogrzewając umiejętnie płomieniem rurkę, możemy wytworzyć obłoczek mgły u wylotu rurki. Pozostałość w rurce studzimy w strumieniu wodoru. Wysypujemy następnie na szkło i wykonywamy próbę magnezem.



Rys. 25.

Przebieg reakcji:

2) wodór + tlenek żelaza = żelazo + woda.

Jak widzimy, produkty reakcji pierwszej posłużyły nam za ciała wyjściowe do reakcji drugiej. Moglibyśmy też zmieniać kolejność przemian.

Obie reakcje są odwracalne. Zarówno w doświadczeniu pierwszym, jak drugim, obecne były w rurce wszystkie cztery reagujące ciała; dwa z nich wprowadzone były do rurki, dwa inne wytworzyły się w krótkim czasie po rozpoczęciu reakcji.

Temperatura w obu przypadkach była jednakowa (użyliśmy do ogrzewania obu rurek tego samego palnika i jednakowo uregulowaliśmy płomień). Zastanówmy się nad przyczyną różnego wyniku reakcji.

Jest rzeczą zrozumiałą, że o różnym wyniku stanowi niejednakowe w obu doświadczeniach stężenie pary wodnej z jednej strony i wodoru z drugiej. W pierwszym przypadku przewagę miała woda; strumień pary porywał cząsteczki wytworzonego wodoru, nim nastąpiła ich reakcja z wytworzonym tlenkiem żelaza. W drugim przypadku przewaga była po stronie wodoru; strumień gazu porywał cząsteczki pary wodnej i unosił je poza środowisko reakcji, nim oddziaływały one na wytworzone przed chwilą żelazo. Nadmiar wody powoduje tworzenie się wodoru, nadmiar wodoru — tworzenie się wody.

26. Wodorki.

Wodór jest pierwiastkiem energicznie reagującym, czyli chemicznie czynnym. Łączy się, jak widzieliśmy, z tlenem wolnym, odbiera również tlen związkom tlenowym. Tworzy połączenia (wodorki) z wielu innymi pierwiastkami.

Zwykliśmy klasyfikować pierwiastki według ich wartościowości względem wodoru. Przytaczamy dla przykładu następujące wodorki:

CH ₄	NH ₃	OH ₂	FH
SiH ₄	PH ₃	SH ₂	ClH
	AsH ₃	SeH ₂	BrH
	SbH ₃	TeH ₂	JH

Wodór łączy się również z metalami. Przytoczymy tu dla przykładu wodorki litu i wapnia: LiH, CaH₂.

Poza tym pewne metale, jak żelazo, a osobiście platyna i pallad, łatwo okłudują, czyli wchłaniają wodór. Występowanie wodoru w żelazie meteorycznym jest przykładem tego rodzaju pochłaniania.

Rozdział 4.

WODA

27. Woda atmosferyczna.

Para wodna w powietrzu, znajdującym się tuż nad powierzchnią ziemi, rzadko dochodzi do stanu nasycenia. Jej prężność w różnych temperaturach jest zwykle niższa od prężności pary nasyconej. Dlatego też para nieustannie ulatnia się z powierzchni naturalnych zbiorników wodnych, ziemi, oddychających i transpirujących istot żywych; jako lżejsza od powietrza, unosi się powoli w górne warstwy atmosfery i stopniowo oziębia, aż stanie się parą nasyconą. Wtedy, skraplając się lub zestalając, tworzy chmury.

Krople deszczu w drodze ku ziemi rozpuszczają gazy, wchodzące w skład powietrza, a więc azot, tlen, dwutlenek węgla, a także przygodne domieszki atmosfery. Rozpuszczają też zawieszone w powietrzu drobne ilości soli (głównie NaCl, także NH₄NO₃) i porywają napotkane pyły mineralne i organiczne. Odparowanie 10 000 części wagowych wody deszczowej daje około 0,34 części suchej pozostałości.

28. Źródła.

Woda opadów atmosferycznych spływając po powierzchni ziemi porywa ze sobą drobne cząstki mineralne i organiczne i ługuje (patrz § 32) nawierzchnię warstwę gleby, przez co wzbogaca się w sole. Część jej wsiąka w ziemię jako woda gruntowa. Woda gruntowa w drodze ku głębiej położonym warstwom traci większą część zawieszin organicznych, natomiast rozpuszcza coraz więcej substancji mineralnych. Zwiększa się więc nie tylko ogólna zawartość soli w wodzie, ale także, zależnie od natury przebytych pokładów, ten lub inny składnik zyskuje przewagę nad pozostałymi. Tak powstają wody, zwane mineralnymi.

Rozróżniamy kilka typów wód mineralnych.

1) Solanki (Inowrocław, Ciechocinek, Rabka, Iwonicz) obfitują w chlo-

rek sodu. Jako cenną domieszkę zawierają one także bromki i jodki. Chlorkowi sodu towarzyszą zwykle sole magnezowe.

2) Szczawy zawierają dużo dwutlenku węgla (kwaśny odczyn wody). Bywają używane jako wody stołowe.

3) Szczawy alkaliczne zawierają węglan sodowy (Vichy, Szczawnica), węglan i siarczan sodowy (Karlovy Vary), węglan i chlorek sodowy (Ems).

4) Wody żelaziste zawierają kwaśny węglan żelazawy Fe(HCO₃)₂ (Krynica).

5) Wody gorzkie charakteryzuje obecność soli gorzkiej, czyli siarczanu magnezu.

6) Siarkowe zawierają siarczki (Busko, Solec, Swoszowice).

7) Arszenikowe — związki arsenu (Levico).

Źródła gorące (cieplice) powstają, jeżeli woda przebyła znaczniejszą drogę w głębi ziemi, gdzie temperatura jest wyższa niż na powierzchni.

29. Woda rzeczna.

Podobnie skład soli, rozpuszczonych w wodzie rzecznej, zależy w dużej mierze od natury podłoża, po którym spływają masy wodne.

Pospolitymi składnikami roztworu, zwanego wodą rzeczną, są kwaśne węglany: wapnia Ca(HCO₃)₂ i magnezu, siarczan wapnia CaSO₄ i chlorek sodowy. Ogólna masa substancji suchej, pozostałej po odparowaniu 1 litra wody rzecznej, waha się pomiędzy 100 a 500 mg. Woda Wisły zawiera około 228 mg soli na 1 litr wody.

Woda rzeczna unosi w swych nurtach zawiesiny mineralne i organiczne. W zawiesinach znajdujemy wodorosty, ciała wypłukane ze szczątków roślin i zwierząt, a znajdujące się w stanie fermentacji gnilnej, wreszcie bakterie (między innymi chorobotwórcze). Woda rzeczna w stanie surowym nie nadaje się do picia. Instalacje filtrów (patrz § 36) znakomicie przyczyniły się do podniesienia zdrowotności miast. W filtrach bowiem wodę nie tylko oczyszcza się od zawieszin, ale również, przy pomocy specjalnych urządzeń, uwalnia od bakterii, które w częstych wypadkach powodowały dawniej epidemie.

30. Woda morska.

Powolny a nieustanny wzrost stężenia soli w morzach omówimy w rozdziale 7 (§ 61). Średni stosunek węglanów i chlorków w wodzie rzecznej i morskiej przedstawia się jak następuje:

	Na 100 części substancji suchej zawierają	
	Rzeki	Oceany
Węglanów	60,1	0,3
Chlorków	5,2	88,7

Chlorki gromadzą się więc i skupiają w morzu, natomiast procentowa zawartość węglanów spada.

Co się tyczy ogólnej masy soli, zawartych w wodzie morskiej, to jako średnią dla oceanów można przyjąć ilość 35 g soli na 1 kg wody morskiej. Niektóre morza śródlądowe pod względem stężenia soli wykazują wielkie odchylenia od tej normy. Bałtyk u wybrzeża polskiego zawiera 7,52 g, Morze Martwe 228 g soli na 1 kg wody morskiej.

31. Woda w gospodarce przyrody.

Powierzchnia mórz stanowi około $\frac{3}{4}$ ogólnej powierzchni kuli ziemskiej. Obszar trwałej pokrywy lodowej krajów podbiegunowych wynosi 10% ogólnej powierzchni lądu. W chłodnej porze roku śnieg pokrywa lodowce i zmienia na ogół powierzchnię otwartego lądu, aż do granic strefy ciepłej. Według obliczeń, z ogólnej masy materiałów, tworzących ciekłą i stałą powłokę ziemską (o ile ją znamy wszczep i w głąb), $\frac{3}{4}$ przypada na wodę.

Rozpatrując wietrzenie skał i erozję, przekonamy się (§ 32 i 33), jak potężny wpływ wywierają własności wody na oblicze naszej ziemi i na całokształt przemian, którym podlega warstwa zewnętrzna ziemi w biegu wieków.

To samo musimy powiedzieć o wodzie, jeśli rozpatrujemy jej rolę w zjawiskach biologicznych.

Woda stanowi przeważający pod względem masy składnik żywej komórki roślinnej i zwierzęcej. Zjawiska osmotyczne, zachodzące w roztworze wodnym, stanowią główny czynnik mechaniczny odżywiania komórki jako też i wszelkiej przemiany materii, związanej z życiem i funkcją komórki. Z ogólnej masy żywego organizmu na wodę przypada w roślinach wodnych 95–98%, w lądowych 50–75%, w rybach około 80%, w ciele ludzkim 58–65%.

Jeden hektar starodrzewu bukowego wyparowuje dziennie (przez liście) średnio 30 000 kg wody. Ilość wody, którą człowiek dorosły traci dziennie (w moczu, pocie i powietrzu wydychanym), waha się w granicach pomiędzy 1 a 4,5 litra. Podczas gwałtownego pocenia się (przy dużym natężeniu pracy mięśni) ilość ta dojść może do 8 litrów. Tylko niewielka część tej wody pochodzi z procesu utlenienia wodoru ciał organicznych. Transpiracja dotyczy głównie zapasów gotowej wody, zawartej w tkankach.

Woda, zarówno morska jak deszczowa, nie nadaje się do picia. Pierwsza dla zbyt wielkiej, druga dla zbyt małej zawartości soli. Proces wyrównania stężeń pomiędzy wodą a komórką, która się z nią styka, odbywający się przez zewnętrzną warstwę zarodki (u roślin przez błonę komórkową), powoduje w przypadku zetknięcia komórki się z wodą deszczową lub destylowaną — utratę soli i innych substancji, rozpuszczonych w zarodki komórkowej i soku, i nadmierne rozszerzenie się komórki.

Nie podobna wyczerpać licznych zastosowań, jakie znajduje woda w życiu codziennym i w przemyśle. Rolę wody w przemyśle chemicznym rozpatrywać będziemy niejednokrotnie, poruszając tę lub inną gałąź wytwórczości chemicznej.

Znaczną część doświadczeń chemicznych wykonywa się w roztworach wodnych. Nasza praca w laboratorium jest przeto w wielkiej mierze zależna od fizycznych i chemicznych właściwości wody.

32. Woda jako czynnik wietrzenia skał.

Woda atmosferyczna wraz z rozpuszczonymi w niej gazami wywołuje szereg niezmiernie ważnych zmian w skorupie ziemskiej. Działa ona przede wszystkim jako jeden z głównych czynników wietrzenia minerałów i skał, po części w sposób mechaniczny, wypełniając pory i drobne szczeliny i rozsadzając skały na skutek zamarzania, — po części zaś jako ważny czyn-

nik chemiczny, rozkładający minerały skałotwórcze. Wiele minerałów pobiera wprost wodę przechodząc w minerały inne, np. anhydryt CaSO_4 zmienia się w gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, hematyt Fe_2O_3 i magnetyt Fe_3O_4 — w limonit $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n oznacza zmienną zawartość wody). W innych minerałach proces ten jest bardziej złożony i polega na tym, że woda rozpuszcza i wypłukuje, czyli krócej mówiąc stopniowo pewne składniki, pozostawiając resztę na razie bez zmiany i wchodząc sama na miejsce składników wylugowanych: np. mika ciemna, biotyt, będący glinokrzemianem potasu, żelaza i magnezu, traci pod działaniem wody stopniowo żelazo i magnez i przechodzi w glinokrzemian potasu — muskowit. Obecność dwutlenku węgla w wodzie znacznie potęguje jej działanie na minerały. Ujawnia się to m. in. nymi i w ważnym w przyrodzie procesie rozpuszczania wapieni (patrz § 166), na które czysta woda działa bardzo słabo.

Doniosłe znaczenie ma w procesach wietrzenia pod działaniem wody powstawanie kaolinu ze skaleni, z ortoklazu i plagioklazów. Kaolin (glinka porcelanowa) jest to uwodniony krzemian glinu, stanowiący główny składnik wszelkich glin, które powstają z rozkładu różnych skał (pierwotnych) zawierających glinokrzemiany.

33. Erozja.

Mechaniczne działanie wód spływających nazywamy erozją. Skruszone przez działanie czynników atmosferycznych masy skalne unoszą potoki i rzeki i rozdrabniają je coraz bardziej. Tarcie o dno okruchów skalnych wzmacnia wydatnie niszczącą działalność wody. Na skutek erozji znikają muszą z biegiem czasu i zrównać się z powierzchnią ziemi niebosiężne i dumne szczyty górskie. A nawet — nie ma takiej góry, której kształtu obecnego nie wyrzeźbiła erozja już po wypiętrzeniu.

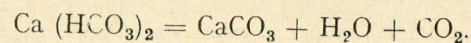
Jeżeli porównamy na przykład Tatry i Góry Świętokrzyskie, to zrozumimy różnicę, jaka istnieje między górami młodymi, wypiętrzonymi we względnie niedawnym okresie geologicznym, a górami bardzo starymi, które już prawie całkowicie zostały skruszone i rozmyte. Ale nie tylko w górach działa erozja. Mamy w Polsce piękne przykłady erozji terenów niegórzystych — jak Dolina Prądnika (Ojców) i głębokie jary podolskie. I wreszcie znamy erozję morską — niszczące działanie fal mórz i oceanów na wybrzeża. Jednocześnie jest jednak woda tym środowiskiem, w którym gromadzą się drobne szczątki mineralne, aby na nowo tworzyć skały. Dno oceanów wysłane jest na olbrzymich przestrzeniach ilami wapiennymi i krzemionkowymi, które z biegiem czasu zestalają się tworząc wapienie i różne skały krzemionkowe. Odgrywają przy tym doniosłą rolę najdrobniejsze organizmy roślinne i zwierzęce, wytwarzające skorupki i szkielety. Z naniesionych ziarn piasku powstają piaskowce, przy czym znowu woda dostarcza lepiszcza, spajającego luźne ziarna.

34. Twardość wody.

Nieraz mieliśmy możność, gotując w zlewkach szklanych wodę rzeczną, zaobserwować nierozpuszczalny w wodzie nalot, osiadający na ściankach zlewki. Ten osad łatwo usuwamy opłukując zlewkę rozcieńczonym kwasem solnym lub azotowym. Mogliśmy również zau-

ważyć, że osad, polany kwasem, burzy się czy pieni. Ściany imbryków i kotłów pokrywają się z biegiem czasu grubą warstwą podobnego osadu.

Wodzie, używanej do różnych celów technicznych, różne też stawiamy wymagania. Do zasilania kotłów parowych nie nadaje się woda twarda, czyli zawierająca duże ilości kwaśnych węglanów wapnia i magnezu oraz siarczanów tych metali. Kwaśne węglany stanowią tak zwaną, przemijającą twardość. Gotowanie wody pozbawia ją przede wszystkim twardości przemijającej, albowiem powoduje przejście rozpuszczalnego węglanu kwaśnego w nierozpuszczalny węglan obojętny:



Twardość trwałą powodują siarczany wapnia i magnezu (a po części chlorek wapnia). Woda twarda działa szkodliwie na kotły, albowiem zawarte w niej sole wapnia i magnezu tworzą na ścianach warstwę osadu, zwanego kamieniem kotłowym. To samo zjawisko zachodzi podczas gotowania wody w imbryku lub zlewce.

W kamieniu kotłowym przeważa węglan wapnia CaCO_3 . Przewodnictwo cieplne kamienia kotłowego i metalowej ściany kotła jest różne. Pęknięcie warstwy kamienia kotłowego może doprowadzić wodę do bezpośredniego zetknięcia się ze ścianą kotła. Ponieważ ta ogrzana jest do znacznie wyższej temperatury niż woda, następuje nagłe zwiększenie się ilości pary, które niekiedy może spowodować rozerwanie kotła.

Woda twarda mydli się źle. Jedną z metod pomiaru twardości wody polega na wstrząsaniu wody z roztworem mydła o ściśle oznaczonym stężeniu. Ilość alkoholowego roztworu mydła, zużyta na wytworzenie trwałej piany z daną ilością wody, stanowi miarę twardości wody (U).

35. Dwie inne cechy wody naturalnej.

Woda słona także nie nadaje się do zasilania kotłów parowych. Chlorki katalizują reakcję rdzewienia żelaza. Parowce muszą zaopatrywać się podczas postoju w portach w wodę słodką nie tylko do picia, ale i do zasilania kotłów.

Szybka metoda pomiaru słoności wody polega na wyzyskaniu różnej rozpuszczalności dwóch soli srebrnych: chlorku AgCl i chromianu Ag_2CrO_4 . Chromian rozpuszcza się lepiej, aniżeli chlorek. Chromian srebra ma kolor ciemnoczerwony. Jeżeli do badanej na słoność wody dodamy kilka kropel żółtego roztworu chromianu potasowego K_2CrO_4 i będziemy dolewali roztwór azotanu srebra o znanym stężeniu, dobrze mieszając, reakcja tworzenia się chlorku srebra będzie przebiegała tak długo, aż wyczerpie się cała ilość zawartego w chlorkach (głównie w NaCl) chloru. Skoro dokładnie się wyczerpie, zacznie się strącać chromian srebrny, co natychmiast poznamy

po brudnoczerwonym odcieniu zawiesiny w zlewce. Chromian potasu odgrywa tu, jak widzimy, rolę wskaźnika. Znając stężenie roztworu AgNO_3 i zużytą ilość cm^3 , możemy obliczyć stężenie rozpuszczonego w wodzie chlorku sodu U.

Ilość substancji organicznych, zawartych w wodzie, możemy mierzyć objętością znanego roztworu nadmanganianu potasu, którą odbarwia badana woda (wodę zakwaszamy kwasem siarkowym i ogrzewamy z lekka). U.

W ten sposób na przykład możemy porównać wodę, nabrań bezpośrednio z rzeki, i wodę z wodociągu miejskiego pod względem zawartości substancji organicznych. Wlewając z biurety (patrz rys. 94, § 121), zawierającej fioletowy roztwór nadmanganianu potasowego, tyle kropel roztworu, aby od ostatniej kropli woda przybrała odcień różowy, możemy porównać objętości zużytego roztworu KMnO_4 . Odbarwienie nadmanganianu polega na częściowym odtlenieniu cząsteczki KMnO_4 . Substancje organiczne utleniają się tu kosztem tlenu nadmanganianu potasowego.

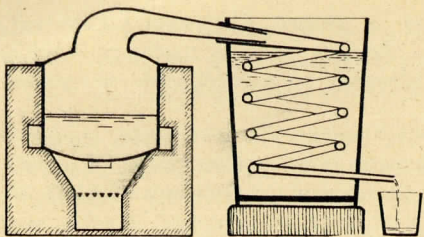
36. Filtry.

Uwolnienie wody rzecznej od zawiesiny, a tym samym od większej części substancji organicznych, odbywa się w instalacji filtrów miejskich. Techniczne oczyszczanie wody polega 1) na jej przepuszczaniu bardzo wolnym strumieniem przez całą galerię basenów, zwanych osadnikami: tu woda oczyszcza się z grubszego szlamu, 2) na jej filtrowaniu przez warstwy piasku i żwiru (używane są także inne materiały porowate), 3) na utlenianiu tlenem powietrza zawartych w wodzie związków żelazawych rozpuszczalnych, przy czym powstaje nierozpuszczalny wodorotlenek żelazowy $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 4) na klarowaniu wody przez wytwarzanie sztucznej zawiesiny, która opadając porywa ze sobą drobne cząstki koloidalne dla oka niewidoczne. W celu uwolnienia wody od bakterii w niektórych miastach uciekają się do działania ozonu, lub (częściej) chloru.

Filtrowanie wody odbywa się w przyrodzie w sposób naturalny, gdy woda opadów atmosferycznych przesącza się na znacznej przestrzeni przez skały luźne. Napotykać w głębi ziemi warstwy nieprzepuszczalne, woda gruntowa spływa powoli po ich powierzchni tworząc nawet jakby strumienie i rzeki podziemne. Występując na powierzchnię wody te tworzą źródła, w których woda jest tym czystsza, im dokładniej została przefiltrowana w głębi ziemi.

37. Destylowanie wody.

Woda przeznaczona do użytku laboratoryjnego musi być uwolniona od soli. Do destylacji wody służą alembiki miedziane, pobielane cyną. Rys. 26 wyobraża taki alembik w przekroju.



Rys. 26.

Rozpuszczanie się, zresztą minimalne, szkła w wodzie stanowi przyczynę, dla której naczynia szklane zastępujemy cynowymi, a lepiej jeszcze platynowymi, jeżeli chodzi o otrzymywanie i przechowywanie wody bardzo czystej.

Woda destylowana w aparatach (alembikach) platynowych i przechowana w naczyniach platynowych nie daje pozostałości po odparowaniu, a wygotowana i ostudzona pod kloszem pompy próżniowej nie wytwarza podczas ogrzewania pęcherzyków powietrza.

Uczeni posługują się taką wodą, gdy chodzi o badania nadzwyczaj dokładne. Ona to, będąc ciałem zupełnie czystym, posiada stałe własności fizyczne, przytaczane w nauce jako stałe fizyczne wody.

38. Określenie (definicja) substancji czystej.

Substancją czystą nazywamy substancję, która niezależnie od pochodzenia posiada te same własności.

Potocznie często zastępujemy termin substancja wyrazem ciało, jakkolwiek ciało fizyczne a substancja są pojęciami różnymi; kilka kryształów soli kamiennej stanowi tyleż ciał fizycznych a jedną tylko substancję.

Oczywiście, można porównywać własności jedynie w ściśle określonych warunkach.

Własności, które można zmierzyć, wyrażamy w liczbach. Te liczby stałe dla ciała czystego nazywamy stałymi wielkościami fizycznymi danego ciała. Po stałych fizycznych poznajemy substancję tym pewniej, im większy szereg jego własności zbadaliśmy i im bliższą otrzymaliśmy zgodność z liczbami właściwymi substancji znanej, z którą porównujemy ciało badane. Czynność porównywania nazywamy identyfikowaniem.

39. Fizyczne własności wody.

Barwa wody w grubych warstwach (powyżej 26 m) jest niebieskawa.

Największą gęstość, równą jedności, posiada woda w 4°. Przy przejściu w lód woda zwiększa swoją objętość o 9,3%. Woda ogrzana do 100°, przy przejściu w parę o tej samej temperaturze, zwiększa objętość blisko 700-krotnie. Temperatura krzepnięcia wody równa się 0°, wrzenia (w warunkach normalnych) 100°.

Ciepło właściwe wody (14—15°) równa się 1 kalorii, ciepło topnienia jest bardzo bliskie 80 kal., ciepło parowania wody w 100° wynosi 539 kalorii. W porównaniu z innymi substancjami zarówno ciepło właściwe wody jak jej ciepło topnienia i parowania jest bardzo wysokie. Przeciwnie, przewodnictwo cieplne i elektryczne wody jest bardzo niskie. Godna zastanowienia jest przyrodnicza i techniczna doniosłość podanych wyżej właściwości wody.

40. Dzieje poznania wody.¹

W starożytności woda uważana była za jeden z elementów, czyli żywiołów.

W pismach alchemików wyraz „woda” posiadał kilka znaczeń; a więc był to: bądź hipotetyczny pierwiastek płynności, bądź ten czy inny płyn (np. woda albo łatwotopliwy metal), bądź stan ciał płynnych, bądź wreszcie proces przemiany w stan płynny. Alchemicy zwykli byli oznaczać tą samą nazwą kilka pokrewnych pojęć, co przyczyniało się do zaciemnienia ich wywodów.

Różnicę własności wód naturalnych wiążemy z zawartością tych lub innych domieszek. Intuicyjnie unikamy obecnie myśli o zmiennej istocie samej wody. Upadło już zagadnienie, czy istota wody może być zmienna.

Nie należy jednak zapominać o tych, którzy ponieśli trud torowania drogi nauce współczesnej.

Zmienność istoty ciał, możność rozłączenia materii i jej własności były dogmatami długiego okresu dziejów nauki, zwanego okresem alchemii. Własności były uważane niejako za szaty materii, dające się zmienić lub odrzucić. Wiara w zmienność istoty ciał przetrwała okres alchemii i wpływała jeszcze na zapatrywania chemików w wieku ośmnastym. Obalił ją dopiero geniusz francuskiego uczonego Lavoisier'a.

Roczniki Akademii Nauk w Paryżu umieszczają w r. 1770 pracę Antoniego Wawrzyńca Lavoisier'a pod tytułem: „O naturze wody i o doświadczeniach, którymi usiłowano dowieść możliwości jej zamiany na ziemię”.

Lavoisier rozpatrzył krytycznie doświadczenia, którymi liczni jego poprzednicy starali się dowieść słuszności powyższej tezy. Doświadczenia te postanowił sprawdzić.

Wodę deszczową, zebraną w naczynia szklane, z dala od siedzib ludzkich i drzew, przedestylował ośmiokrotnie, za każdym



Antoni Wawrzyniec Lavoisier

¹ Sporo wiadomości z dziejów poznania wody daje książeczka Jana Harabaszewskiego. Woda. Biblioteczka przyrodnicza, 1. 1928.

razem badając suchą pozostałość i ciężar właściwy skroplin. Ciężar właściwy wody zmniejszał się bardzo nieznacznie po każdej destylacji. Spadek ten nie zmieniał się równomiernie z ciężarem ziemistego osadu (Lavoisier nazywa go krótko ziemią), który pozostawał w naczyniu po każdym procesie.

Lavoisier rozpatruje dwie możliwości:

1) ziemia była uprzednio już rozpuszczona w wodzie, nie powodowała jednak, jak to czynią inne ciała, dostrzegalnego wzrostu ciężaru właściwego wody;

2) ziemia nie istniała przedtem w wodzie, a więc wytworzyła się podczas procesu destylacji.

„Aby oznaczyć z wszelką pewnością, do którego z tych wniosków powinienem się przychylić“, rozumuje Lavoisier, „żadna inna metoda nie wydała mi się tak pewna, jak powtórzenie tego doświadczenia w hermetycznie zamkniętym naczyniu, przy ściśle oznaczonej wartości ciężaru naczynia i wody użytej w doświadczeniu. Jeżeli materia ognia przechodzi przez szkło i łączy się z wodą (takie było przekonanie poprzedników Lavoisier'a), to po wielu destylacjach musi koniecznie nastąpić przyrost ogólnego ciężaru wody, ziemi i naczynia. Fizycy wiedzą, że materia ognia powiększa ciężar ciał, z którymi się łączy.¹ Zupełnie inny rezultat otrzymamy, jeśli ziemia tworzy się kosztem wody czy naczynia, musi wtedy powstać zmniejszenie się ciężaru jednej lub drugiej substancji, spadek zaś ciężaru musi być dokładnie równy ilości ziemi, która się wydzieli“.

Do doświadczenia użył Lavoisier naczynia, zwanego podówczas pelikanem. Umył je, osuszył i zważył bardzo dokładnie na zbudowanej w tym celu wadze. Napełnił je wodą deszczową, osiem razy destylowaną, wygotował, aby usunąć powietrze i zamknął bardzo starannie korkiem kryształowym. Osuszył i zważył, aby otrzymać ciężar wody. Wynosił on odrobinę więcej niż 3 funty i 14 uncjy.

Doświadczenie zaczął 24 października 1768 r., skończył zaś, a raczej przerwał 1 lutego 1769 r., cały czas (101 dni) utrzymując przyrząd w temperaturze 60–70 stopni Reaumur'a. Przez 25 dni woda była przezroczysta, 20 listopada zaczęła mętnieć. Męty wzrastały i w połowie grudnia było już nieco osadu na dnie naczynia. 1 lutego Lavoisier zważył pelikan i jego zawartość.

Ogólny ciężar pozostał bez zmiany.

Oto najważniejsze wnioski, które Lavoisier wysnuł ze swego doświadczenia:

1) Większa część, albo nawet całkowita ilość osadu, który pozostaje z wody deszczowej po jej wyparowaniu, pochodzi z rozpuszczenia się naczyń, w których woda była przechowywana i odparowywana.

2) Woda w żaden sposób nie może zmieniać swej istoty i nie osiąga żadnych nowych własności przez powtarzaną często destylację, a daleka jest od tego, aby, jak to Stahl przypuszczał, ułatwiać się przez pory szklanego naczynia.

3) Substancja szklanego naczynia może się rozpuszczać w wodzie i tak jak wszystkie sole posiada stan nasycenia; po przejściu do tego stanu zaczyna się wydzielać.

4) Ziemia, którą PP. Boyle, Eller, Märggraff otrzymali z wody, nie była

¹ W roku 1774 Lavoisier dowiedzie, że nie „materia ognia“, lecz tlen powiększa ciężar spalonych ciał.

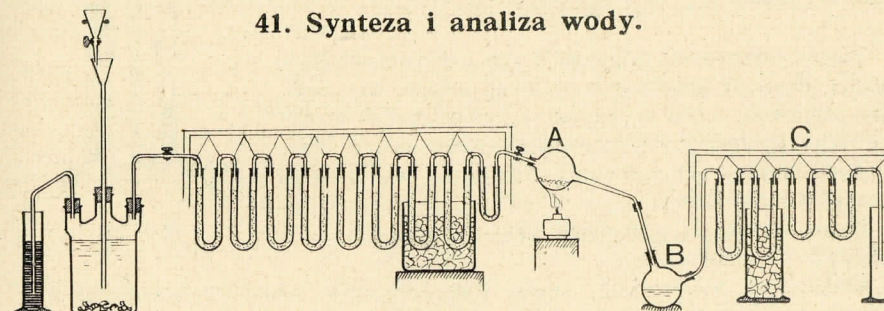
niczym innym, jak odrobiną szkła wytrąconego z roztworu i opadłego na dno przy odparowywaniu, tak że doświadczenia, na których opierali się ci fizycy, są dalekie od stwierdzenia możliwości zamiany wody na ziemię i raczej doprowadzają do wniosku, że woda jest niezmienna.

W roku 1781 uczony angielski Cavendish, rozpoznał wodę w produkcie spalania mieszaniny „palnego powietrza, otrzymywanego z cynku“, czyli wodoru i powietrza, pozbawionego flogistonu (otrzymanego z czerwonej rtęci strąconej), to znaczy tlenu. Objętościowy stosunek reagujących gazów wypadł mu: 37 miar pierwszego gazu na 19½ miary drugiego, był zatem bliski dokładnego stosunku 2:1, wykrytego później (w r. 1805) przez Gay-Lussaca. Oparcie się na ulubionej teorii flogistonu przy próbie wytłumaczenia, trafnie zresztą zbadanego zjawiska, wprowadziło Cavendisha na błędne tory; nie potrafił on bowiem za pomocą tej teorii należycie wyjaśnić reakcji.

24. VI. 1783 r. Lavoisier powtarza doświadczenie Cavendisha i następnego dnia na posiedzeniu Akademii Francuskiej referuje jego wynik: woda nie jest ciałem prostym, lecz połączeniem powietrza palnego (wodoru) i powietrza życiowego (tlenu); ciężar wytworzonej wody równa się łącznemu ciężarowi obu zużytych gazów. Należy tu dodać, że Lavoisier, który przeceniał rolę tlenu w tworzeniu się kwasów, spodziewał się, że ze spalania wodoru otrzyma jakiś kwas, nie zaś wodę.

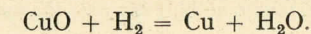
W r. 1843 Dumas oznaczył wagowy stosunek wodoru do tlenu w wodzie biorąc liczby średnie z 19 doświadczeń. Stosunek średnich liczb Dumasa (wodór 11,112% — tlen 88,888%) jest bardzo bliski stosunku 1,0078:8, uważanego za ścisły dzisiaj.

41. Synteza i analiza wody.



Rys. 27.

Aparat Dumas'a widzimy na rys. 27. We flasce, zwanej flaszką Woulfe'a, wytwarzany był wodór działaniem rozcieńczonego kwasu siarkowego na cynk. Do oczyszczenia i osuszenia wodoru służyła cała bateria rurek w kształcie litery U. W balonie A znajdował się tlenek miedziowy. W balonie B i idących po nim rurkach C, napełnionych substancjami osuszającymi, zbierała się woda z reakcji



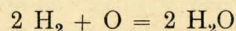
Ciężar tlenu równa się stracie ciężaru balonu A po reakcji, ciężar wody przyrostowi ciężaru balonu B i rurek C. Ilość wodoru poznajemy przez odjęcie pierwszej pozycji od drugiej.

Aparat Dumasa był tak duży, że otrzymane ilości wody sięgały 50 g, co znacznie zmniejszało błąd doświadczenia. Średni wynik 19 doświadczeń Dumasa wyniósł

wodór 1,002 tlen 8.

Ostatnie oznaczenia (Morley'a), dziś uważane za najbardziej wiarogodne, dały 1,0078 : 8.

Doświadczenie 24. Do eudiometru napełnionego rtęcią i zanurzonego w głębokim naczyniu, również napełnionym rtęcią (rys. 28) wprowadzamy dowolną objętość tlenu, potem wodoru. Objętości gazów mierzymy po doprowadzeniu rtęci w naczyniu i rurce do jednakowego poziomu. Wprowadzamy zwitek azbestu pokrytego czernią platynową. Gazów szybko ubywa na skutek reakcji



Po ustaleniu się poziomu rtęci w rurce mierzymy jak wyżej objętość pozostałego gazu. Zapalonym dREWNIEM lub żARZĄCYM się tylko łuczywką badamy po odwróceniu rurki, czy gaz niezużyty w doświadczeniu jest wodorem czy też tlenem. Na dwie objętości wodoru przypada jedna objętość tlenu. Znając ciężar właściwy gazów w temperaturze otoczenia możemy obliczyć stosunek wagowy, w jakim łączą

się ze sobą wodór i tlen, gdy tworzą wodę. Otrzymany stosunek będzie bliski

1,008 : 8

Czerń platynowa odgrywała tu rolę katalizatora reakcji. Reakcja przebiegała szybko, jednak bez objawów płomienia i bez wybuchu, jaki następuje wtedy, gdy reakcję wzniciemy przepuszczeniem iskry elektrycznej między platynowymi drucikami, wtopionymi w ścianki eudiometru.

Dane, uzyskane sposobem syntezy, dają się potwierdzić metodą analizy.

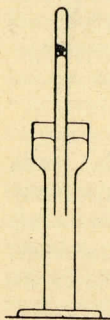
Elektroliza zakwaszonej wody (rys. 29) daje nam, po uwzględnieniu większej rozpuszczalności tlenu niż wodoru w wodzie, objętościowy stosunek 2 : 1 a zatem wagowy stosunek:

1,008 : 8

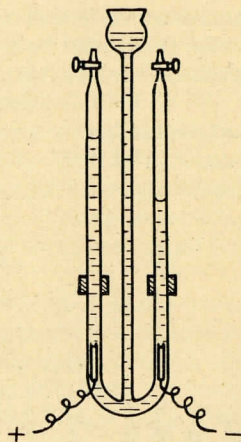
42. Przegląd reakcji, którym towarzyszy tworzenie się wody.

Wiemy już, że woda wytwarza się:

- 1) podczas spalania (utleniania) wodoru (dośw. 19),
- 2) podczas redukowania wodorem substancji zawierających tlen (dośw. 23),
- 3) podczas spalania (utleniania) substancji złożonych, zawie-



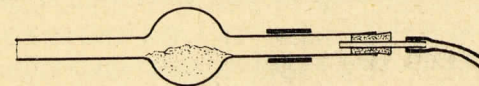
Rys. 28.



Rys. 29.

rających wodorów. Gdy na miseczce porcelanowej zapalimy trochę bezwodnego spirytusu winnego ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), trzymając nad płomieniem dużą zlewkę, stwierdzimy, iż na ściankach zlewki powstaje rosa. Nakrywając na chwilę dużą zlewką płomień palnika bunsenowskiego, otrzymujemy ten sam wynik. U.

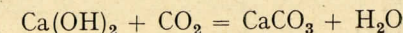
4) Woda wytwarza się podczas reakcji: a) bezwodnika kwasowego i zasady, b) kwasu i tlenku metalu, c) kwasu i zasady; innymi słowy, jej otrzymywanie towarzyszy z reguły reakcji tworzenia się soli.



Rys. 30.

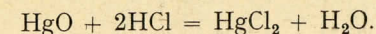
Doświadczenie 25. a) Woda i sól z reakcji bezwodnika kwasowego i zasady.

Przepuszczamy osuszony dwutlenek węgla przez rurkę szklaną, w której rozszerzeniu (rys. 30) umieściliśmy suche i świeże wapno gaszone. Reagująca masa rozgrzewa się. Zauważamy rosę u wylotu rurki.



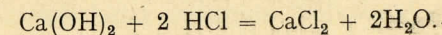
b) Woda i sól z reakcji kwasu i tlenku metalu.

Pod wyciągiem przepuszczamy chlorowódz, otrzymany z reakcji stężonego kwasu siarkowego i chlorku sodu, przez rurkę, w której rozszerzeniu umieściliśmy trochę tlenku rtęciowego. Obserwujemy przemianę tlenku w chlorek i rosę na ściankach rurki.



c) woda i sól z reakcji kwasu i zasady.

Doświadczenie b) powtarzamy biorąc zamiast tlenku rtęciowego wapno gaszone; w wyniku reakcji otrzymujemy wodę.

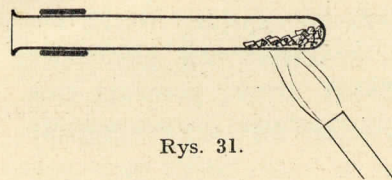


5) Woda wytwarza się podczas reakcji rozkładu substancji złożonych, zawierających wodor i tlen.

Stwierdzić to możemy ogrzewając w suchej probówce kawałek osuszonego uprzednio (nad stężonym kwasem siarkowym) drewnianka. U.

43. Wodziany. Sole uwodnione.

Niektóre substancje, wydzielając się z wodnego roztworu, tworzą krystaliczne, na ogół nietrwałe połączenia z wodą. Siarczany sodu, węglan sodu, siarczany miedziowy i bardzo wiele innych soli wykryształizują z wodnego roztworu jako substancje uwodnione. Z rozkładu takiej uwodnionej substancji (rys. 31) powstaje substancja bezwodna i woda (U). Chlorek potasu wykryształizuje z roztworu jako sól bezwodna.



Rys. 31.

Mamy tu do czynienia z odmiennym od rozpatrywanych dotychczas typem połączeń chemicznych. Są to połączenia, których składnikami są nie atomy, lecz drobiny. Woda tworzy dużo podobnych połączeń. Na-

zywamy je hydratami albo wodzianami.

Bardzo wiele soli krystalizuje z wodnego roztworu w postaci wodzianów; są one równie, a może bardziej liczne od soli, które, jak NaCl, KCl, NaNO₃, KNO₃, wykryszalizowują z roztworu wodnego w postaci soli bezwodnych. Błzbarwne kryształy siarczanu sodowego i niebieskie siarczanu miedziowego należą do soli uwodnionych.

Na ogół wodziany nie są związkami trwałymi. Tracą one wodę nie tylko wtedy, gdy je ogrzewamy, ale także, gdy je otaczamy bardzo suchym powietrzem, umieszczając na przykład w zamkniętej przestrzeni nad substancjami osuszającymi.

Ta sama sól może tworzyć z wodą kilka wodzianów. Wtedy liczby, wyrażające stosunek wody do bezwodnej soli w poszczególnych wodzianach, mają się do siebie, jak szereg niewielkich liczb całkowitych (porównaj prawo wielokrotności stosunków, §51). Na przykład, w niebieskim siarce miedziowym stosunek ten wynosi 90,08 : 159,64. Możemy otrzymać inny wodzian ogrzewając niebieskie kryształy w suszarce, w temperaturze nie przekraczającej 110°. Stosunek wody do soli w tym wodzianie wynosi 18,016 : 159,64, jest zatem 5 razy mniejszy od pierwszego stosunku. A więc oprócz wodzianu CuSO₄ · 5H₂O znamy wodzian CuSO₄ · H₂O. Ten drugi traci ostatnią cząsteczkę wody dopiero w temperaturze 240° i wtedy przechodzi w bezwodny siarczan miedziowy CuSO₄.

Jeżeli kryształ sodu, soli glauberskiej, siarczanu miedziowego lub jakiegokolwiek innej uwodnionej soli wprowadzimy do rurki barometrycznej (rys. 32), zauważymy po niej jakim czasie lekki spadek słupa rtęci w rurce.

Rtęć zatrzymuje się na pewnym poziomie, różnym dla każdej soli. N.

W każdym przypadku poziom ustala się wtedy, gdy następuje równowaga pomiędzy ilością cząsteczek wody, którą kryształ traci w jednostce czasu, a ilością cząsteczek, która się wiąże ponownie z solą. Obniżenie poziomu rtęci jest miarą prężności pary hydratu. Podajemy prężność pary kilku uwodnionych soli dla temperatury pokojowej:

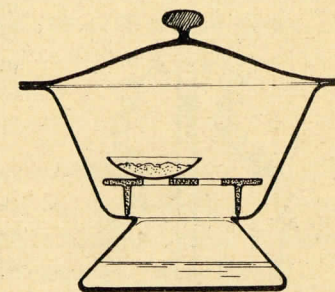


Rys. 32.

CaCl ₂ · 6H ₂ O 3,2 mm	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O 27,8 mm
FeCl ₃ · 6H ₂ O 6,0 mm	Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O 24,2 mm

Obserwacja, której poddamy w powietrzu pokojowym kryształy soli glauberskiej Na₂SO₄ · 10H₂O i sodu Na₂CO₃ · 10H₂O z jednej strony, a z drugiej kryształy chlorków wapniowego CaCl₂ · 6H₂O i żelazowego FeCl₃ · 6H₂O, uczy, że pierwsze z wolna rozsypują się, czyli, jak się wyrażamy, wietrzeją, drugie zaś, przeciwnie, wilgotnieją, rozplývają się. U. Jeżeli te obserwacje rozszerzymy na większą liczbę soli uwodnionych o znanej nam prężności pary, to stwierdzimy, że sole, których wodzian posiada prężność pary mniejszą od normalnej prężności pary wodnej, zawartej w powietrzu (8—9 mm), przybierają w powietrzu na wadze, przeciwnie, sole o większej niż 9 mm prężności pary hydratu tracą na wadze. Chlorek wapnia działa osuszająco na stykające się z nim gazy, gdy prężność pary wodnej p w tych gazach jest wyższa od 3,2 mm. Podobnie działa odwodniony siarczan miedziowy, gdy $p > 3,9$ mm.

Do osuszania ciał stałych używamy naczyń szklanych, zwanych eksikatorami (rys. 33).



Rys. 33.

44. Chemiczne środki osuszające.

Poznaliśmy przed chwilą osuszające działanie niektórych soli.

1) Wszelkie metale alkaliczne energicznie reagują z wodą. Dlatego też sodu używamy do wyciągania śladów wody z takich cieczy, które same na sól nie działają, np. z eteru.

2) Rozpatrywaliśmy także, mówiąc o tlenie, reakcje wody z tlenkami metali, czyli bezwodnikami kwasowymi. Do środków najsilniej osuszających należy pięciotlenek fosforu. Umieszczony w zamkniętej przestrzeni P₂O₅, praktycznie biorąc, całkowicie osusza zawarte w niej powietrze.

3) Osuszająco działają niektóre tlenki metali, np. tlenek wapnia. Chcąc np. uwolnić alkohol od domieszki wody, destylujemy go z nad warstwy CaO. Tlenek wapnia pochłania wodę tworząc wodorotlenek wapnia Ca(OH)₂.

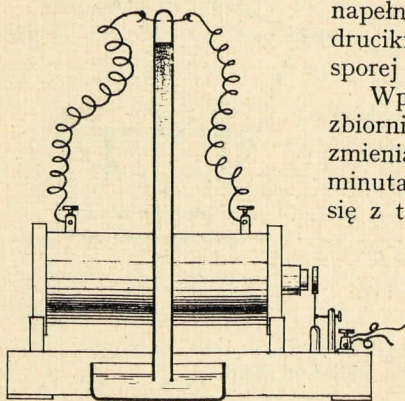
4) Silne działanie osuszające wywierają wodorotlenki potasu i sodu, a także stężony kwas siarkowy. Stężone roztwory tych substancji posiadają wybitnie małą prężność pary.

OZON. NADTLENEK WODORU

45. Ozon O_3 .

Znany jest orzeźwiający zapach powietrza podczas burzy. W roku 1775 Van Marum zauważył, że zapach ten posiada również powietrze w pobliżu czynnej maszyny elektrycznej. N.

Doświadczenie 26. Iskrzenie w atmosferze tlenu. Sporządzamy roztwór krochmalu z dodatkiem jodku potasu. Rozczyn nalewamy do opatrzonego platynowymi drucikami eudiometru. Otwór eudiometru zanurzamy w krystalizatorze, napełnionym tym samym rozczynnem. Łączymy druciki eudiometru z obwodem zewnętrznym sporej cewki indukcyjnej (rys. 34).



Rys. 34.

Wprowadzamy do eudiometru trochę tlenu ze zbiornika. Barwa krochmalowego roztworu nie zmienia się. Puszczamy w ruch cewkę. Po kilku minutach iskrzenia warstwa roztworu, stykająca się z tlenem, przybiera barwę niebieską.

Ponieważ poddaliśmy iskrzeniu czysty tlen, tworzenie się wolnego jodu przypisać należy działaniu jakiegoś produktu przemiany, której uległ sam tlen. Jak to stwierdziliśmy przed iskrzeniem, tlen zwyczajny tak szybko nie przemienia jodku potasu.

Pierwszy Schönbein (1840) przypisał zapach, który powstaje

w powietrzu podczas wyładowań elektrycznych, istnieniu odmiennego od innych, ciała czystego. Nazwał je ozonem (greckie $\delta\zeta\epsilon\upsilon$ = pachnieć).

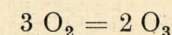
Wkrótce po tym poznane zostały silne utleniające własności ozonu. Powstało pytanie, czy ozon jest jakimś tlenkiem nietrwałym, przypuszczalnie wodoru, czy odmianą tlenu. Doświadczenia Andrews'a i Taita w roku 1860 dowiodły słuszności drugiego poglądu. Suchy tlen, poddany wyładowaniom w eudiometrze nad rtęcią, po powrocie do temperatury początkowej zmniejszył swoją objętość o pewną część objętości pierwotnej.

Niektóre ciecze, nie rozpuszczające tlenu, jak również niewrażliwe na tlen chemicznie, pochłaniają ozon. Do takich cieczy należą terpentyna i olejek cynamonowy. Soret (1866) brał dwie próbki tego samego tlenu, zawierającego już ozon. Jedną próbkę wstrząsał z olejkiem cynamonowym. Zaobser-

wował zmniejszenie się objętości o blisko 2 cm^3 . Drugą, równą jej próbkę ogrzewał. Wysoka temperatura powoduje rozkład ozonu. Po doprowadzeniu gazu do dawnej temperatury Soret stwierdził zwiększenie się objętości o 1 cm^3 . A więc 2 objętości ozonu dały 3 objętości tlenu.

Objętość pewnej masy ozonu jest $1\frac{1}{2}$ raza mniejsza od objętości tlenu, z którego powstała.

Podług Avogadry, jeżeli mamy dwa gazy w jednakowych warunkach temperatury i ciśnienia, to w równych objętościach tych gazów zawiera się jednakowa liczba cząsteczek. $1\frac{1}{2}$ -krotne zmniejszenie się objętości gazu możliwe jest tylko wtedy, gdy cząsteczka ozonu stanie się $1\frac{1}{2}$ raza cięższa od cząsteczki tlenu. Ciężar cząsteczkowy ozonu wypada stąd 48. Cząsteczka ozonu powinna zawierać $48 : 16 = 3$ atomy tlenu.



$$3 \cdot 32 = 2 \cdot 48$$

Zjawisko występowania tego samego pierwiastka czy związku w różnych postaciach nazywamy alotropią i mówimy, że ozon jest odmianą alotropową tlenu. Na przykładzie alotropii tlenu widzimy potrzebę rozróżnienia pomiędzy ciałem prostym a pierwiastkiem.

Mamy dwie substancje proste: tlen i ozon, których skład pierwiastkowy jest ten sam. Tworzący oba te ciała pierwiastek jest tlenem (O).

Nie tylko wyładowania elektryczne powodują przemianę ozonu w tlen. Niewielkie ilości ozonu powstają również podczas wytwarzania tlenu metodą elektrolityczną. Również tlen, otrzymany z reakcji fluoru i wody, zawiera sporo ozonu.

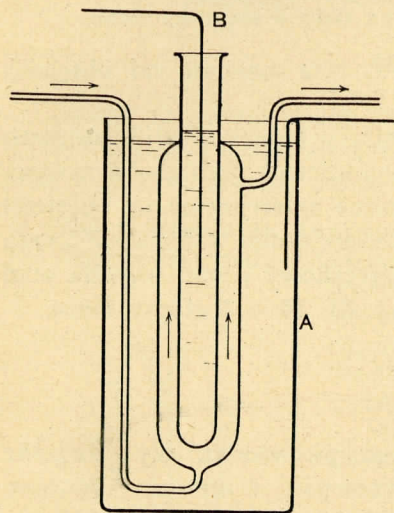
Ozon jest substancją nietrwałą; ulega ona łatwo samorzutnemu rozkładowi, zwłaszcza w wysokiej temperaturze.

Reakcja przemiany tlenu w ozon jest reakcją endotermiczną. Ozon zawiera w swych cząsteczkach energię, pobraną z zewnątrz, np. energię wyładowań elektrycznych.

Gdy mieszaninę tlenu i ozonu skroplimy w kąpeli tlenowej (tlenu ciekłego) i tlen przedestylujemy, to pozostanie ciemno-niebieska ciecz, wrząca w -119° ; obecność śladów kurzu może doprowadzić do nagłego wybuchu tej cieczy. Jest ona, jak to stwierdził Ladenburg, ozonem około 86%-owym.

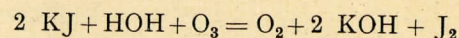
Doświadczenie 27. Otrzymywanie i własności chemiczne ozonu. Do laboratoryjnego otrzymywania ozonu, a raczej jego kilkuprocentowego roztworu w tlenie, posługujemy się przyrządem szklanym, wyobrażonym schematycznie na rys. 35. Napełniamy naczynie A rozcieńczonym kwasem siarkowym. Podobnie nalewamy kwasu siarkowego do wlu-

stawianej w szerszą rurę próbówki B. Jeden drut miedziany zanurzamy w naczyniu, drugi w próbówce. Oba druty łączymy z zewnętrznym obwodem cewki indukcyjnej. Puszczamy w ruch cewkę. Równocześnie przepuszczamy powolny strumień tlenu (ze zbiornika) w kierunku wskazanym strzałkami. W przestrzeni, okalającej próbówkę, tlen podlega tak zwanym cichym wyładowaniom elektrycznym. Następuje reakcja $3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}_3$. Otrzymujemy tlen zmieszany z ozonem.

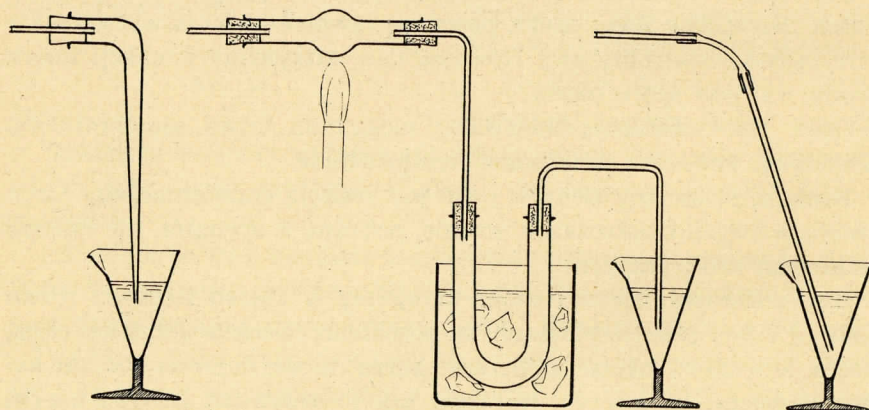


Rys. 35.

1. Wpuszczamy strumień gazu do kieliszka, napełnionego roztworem krochmalu i KJ (rys. 36). Rozczyn zabarwia się na niebiesko z powodu wydzielania się jodu.



2. Przepuszczamy strumień gazu przez ogniotrwałą rurkę szklaną. Rozszerzenie tej rurki ogrzewamy palnikiem (rys. 36). Gaz przechodzi dalej do rurki U, którą ochładzamy w mieszaninie lodu i wody, a stąd do kieliszka z roztworem krochmalu i KJ. Widzimy, że krochmal nie zabarwia się na niebiesko. Ozon pod wpływem wysokiej temperatury panującej w rurce pierwszej uległ całkowitemu rozkładowi.



Rys. 36.

3. Przepuszczamy gaz przez ciekłą rurkę kauczukową i wprowadzamy do kieliszka z niebieskim roztworem indygo (rys. 36). Po kilku minutach rurka gumowa urywa się. Ozon utlenia kauczuk i żera go. Zmieniamy rurkę kauczukową i przepuszczamy dalej gaz przez roztwór barwnika. Rozczyn powoli odbarwia się.

Należy nadmienić, że znane z codziennego doświadczenia twardnienie gumy polega na powolnym jej utlenianiu tlenem powietrza.

Ozon utlenia znacznie energiczniej niż tlen. Sam rozkład ozonu jest reakcją egzotermiczną.

Silne, utleniające własności ozonu znajdują coraz szersze zastosowanie. Ozon działa zabójczo na bakterie, dlatego używany bywa do sterylizacji wody do picia. Ozon nadaje się znakomicie do odświeżania powietrza i niszczenia jego niepożądanych domieszek. Bywa też używany do bielenia olejów, tkanin, krochmalu.

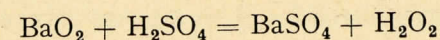
Mówiąc o zastosowaniu ozonu mamy oczywiście na myśli jego kilkunastoprocentową mieszaninę z tlenem, nie zaś czysty ozon.

46. Nadtlenek wodoru.

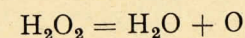
W odpowiednich warunkach ciśnienia i temperatury (§ 12) tlenek barowy (BaO) łączy się z tlenem powietrza i przechodzi w nadtlenek baru (BaO_2).

Spalanie sodu w strumieniu tlenu dostarcza nadtlenu sodu (Na_2O_2).

Jeżeli na którykolwiek ze wspomnianych wyżej nadtlenuków po działamy w temperaturze 0° (oziębiamy lodem) rozcieńczonym kwasem solnym, siarkowym lub fosforowym, otrzymamy odpowiednią sól barową lub sodową i nadtlenek wodoru H_2O_2 (w roztworze). Siarczan barowy jest solą nierozpuszczalną, a przeto łatwo daje się oddzielić; reakcja:



stanowi zwykłą metodę otrzymywania wodnego roztworu H_2O_2 . Nazywamy ten roztwór „wodą utlenioną”. Używana do odkażania woda utleniona jest około 3% roztworem H_2O_2 w wodzie. 30% roztwór nazywa się perhydrolem. Bardziej stężone roztwory nie nadają się do przechowywania. Wysokoprocentowy (około 99%) nadtlenek wodoru jest cieczą blisko półtora raza cięższą od wody. Ciecz ta nadzwyczaj łatwo rozkłada się na wodę i tlen. Reakcja rozkładu H_2O_2



jest reakcją egzotermiczną.

W roztworach wysokoprocentowych nadtlenek wodoru jest bardzo nietrwały; ulega on szybkiemu rozkładowi zwłaszcza w zetknięciu z ciałami organicznymi (kurzem).

Dwutlenek manganu spełnia w reakcji rozkładu nadtlenu wodoru rolę katalizatora. U. Podobnie działają czerwone ciała krwi (obser-

wacja powierzchni ranki odkażonej wodą utlenioną), także kurz, wreszcie chropowatości szkła; dlatego też ścianki butelek, w których przechowywany jest perhydrol, pokrywa się (od wewnątrz) cieniutką warstwą parafiny.

Utleniające własności nadtlenu wodoru znajdują zastosowanie w medycynie. Z rozkładu nadtlenu wodoru wytwarza się woda, gdy produkty rozpadu innych ciał utleniających bywają często szkodliwe.

Woda utleniona (rozcieńczona) bywa używana do płukania jamy ustnej i do odkażania ran.

Nadtlenek wodoru posiada własności bielące. Odświeżanie starych obrazów olejnych wodą utlenioną polega na utlenieniu siarczku ołowiu. Węglany ołowiu składają się na pospolitą farbę, zwaną bielą ołowianą. Niewielkie ilości siarkowodoru, znajdującego się w powietrzu, powodują czernienie obrazów, wytwarza się bowiem z węglanu ołowiu i siarkowodoru brunatny siarczek ołowiu. Nadtlenek wodoru utlenia PbS na biały PbSO₄ (U) i przywraca świeżość jasnym barwom nie niszcząc przy tym płótna.

Nadtlenek wodoru barwi na niebiesko roztwór rozgotowanego krochmalu z KJ (U).

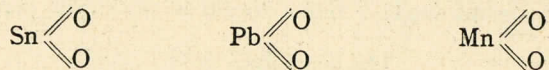
Nadtlenek wodoru utlenia powoli barwniki organiczne.

Jako łagodny środek bielący H₂O₂ bywa stosowany do bielenia jedwabiu, piór, włosów itp.

Nadtlenek wodoru zawiera dwa razy więcej tlenu niż woda; stąd wzór H₂O₂.

Wzór ten w postaci sumarycznej wydaje się sprzeczny z wartościowością wodoru i tlenu wyprowadzoną, jak wiadomo, ze wzoru wody H₂O. Tłumacząc sobie budowę cząsteczki nadtlenu wodoru w sposób następujący H—O—O—H, to znaczy zakładając, iż oba atomy tlenu połączone są ze sobą każdy jedną wartościowością, usuwamy tę pozorną niezgodność.

Uczony rosyjski Mendelejew zaproponował, aby za nadtenki uznawać wszystkie tlenki, które pod wpływem kwasów zdolne są do tworzenia nadtlenu wodoru. Tlenki SnO₂, PbO₂, MnO₂ nie wytwarzają w tych warunkach nadtlenu wodoru. Nazywamy je dwutlenkami. Ich wzory piszemy



Tu cyna, ołów, mangan występują jako pierwiastki czterowartościowe. W tym znaczeniu CrO₃, Mn₂O₇ są wielotlenkami, gdy Na₂O₂, BaO₂ nadtenkami:



TEORIA ATOMOWO-MOLEKULARNA. WARTOŚCIOWOŚĆ

PRAWA PODSTAWOWE DOTYCZĄCE GAZÓW.

47. Prawo Boyle'a.

Pewna masa gazu, znajdująca się w stałej temperaturze ($t = \text{const.}$), poddana kolejno ciśnieniu p_1, p_2, p_3 , zajmuje objętości v_1, v_2, v_3 . Im większym ciśnieniom poddajemy tę samą masę gazu, tym mniejsze zajmuje ona objętości.

Objętość gazu jest odwrotnie proporcjonalna do ciśnienia wywieranego na gaz (przy $t = \text{const.}$).

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{v_2}{v_1} \quad \frac{p_2}{p_3} = \frac{v_3}{v_2} \text{ itd.}$$

Wyżej sformułowane prawo wykrył Robert Boyle w r. 1660 i 17 lat później, niezależnie od niego, Mariotte.

Z proporcji wynika, że:

$$p_1 v_1 = p_2 v_2; \quad p_2 v_2 = p_3 v_3 \text{ itd.}$$

stąd $p_1 v_1 = p_2 v_2 = p_3 v_3 = \text{itd.}$

Słowami: w danej temperaturze iloczyn objętości i ciśnienia pozostają dla danej masy gazu stałe.

48. Prawo Gay Lussac'a. W roku 1802 Gay Lussac przytacza doświadczenia na potwierdzenie faktu, że jednakowy wzrost temperatury powoduje we wszystkich gazach to samo zwiększenie objętości, jeśli tylko ciśnienie pozostaje niezmiennie. Wykryte prawo Gay Lussac nazywa prawem Charles'a.

Pewna masa gazu znajduje się pod stałym ciśnieniem ($p = \text{const.}$).

Zmiany temperatury powodują zmiany objętości, zajmowanej przez gaz pod stałym ciśnieniem.

Doświadczalnie znaleziono, że przy ogrzaniu o 1° C objętość gazu powiększa się o $\frac{1}{273}$ objętości, zajmowanej przez gaz w temp. 0° C.

Jeżeli gaz zajmował w 0° C objętość V_0 , to w temperaturze 1° C zajmuje

$$\text{objętość } V_1 = V_0 + \frac{V_0}{273}$$

$$\text{W temperaturze } 2^\circ \text{C } V_2 = V_1 + \frac{V_0}{273} = V_0 + \frac{V_0}{273} + \frac{V_0}{273} = V_0 + \frac{2V_0}{273}$$

$$\text{W temperaturze } t^\circ \text{C } V_t = V_0 + \frac{V_0 t}{273}$$

Naturalnie, jeżeli temperatura obniża się o 1° C, to objętość gazu maleje o $\frac{1}{273}$ objętości zajmowanej w 0° C.

W temperaturze -1° C objętość gazu

$$V_1 = V_0 - \frac{V_0}{273}$$

W temperaturze -50°C

$$V_{-50} = V_0 - \frac{V_0 50}{273}$$

W temperaturze -273°C

$$V_{-273} = V_0 - \frac{V_0 273}{273} = V_0 - V_0 = 0.$$

Doszliliśmy więc do wniosku, że gaz, który by stosował się do prawa Gay Lussaca w temperaturach bardzo niskich, nie zajmowałby żadnej objętości w temperaturze -273° . Temperaturę tę, która posiada wielkie znaczenie teoretyczne, nazwano temperaturą zera bezwzględnego.

Stąd powstała skala absolutnych temperatur.

Zero w temperaturze bezwzględnej wynosi -273°C , 0 bezwzg. = -273°C . $0^{\circ}\text{C} = 273^{\circ}$ bezwzgl. $T = t + 273$.

Temperatury bezwzględne dla odróżnienia od temperatur zwykłych oznaczamy dużą literą T.

Zastąpimy teraz w wzorze Gay Lussac'a temperatury, mierzone od temperatury krzepnięcia wody, jako od początku skali, przez temperatury bezwzględne:

$$V_t = \frac{273V_0 + V_0 t}{273} = \frac{V_0(273 + t)}{273} = \frac{V_0 T}{273}$$

Pod stałym ciśnieniem objętość, zajmowana przez gaz, wzrasta proporcjonalnie do temperatury bezwzględnej.

Gaz znajdujący się w stałej objętości wywiera większy lub mniejszy nacisk na ścianki naczynia, zależnie od temperatury, którą posiada.

Doświadczenie wykazało, że zależność ciśnienia od temperatury można wyrazić takim samym wzorem, jak zależność objętości od temperatury, to znaczy, że gaz, ogrzany o 1° w stałej objętości, powiększa swoją prężność o $\frac{1}{273}$ prężności, którą posiadał w temp. 0° .

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

Jeżeli wyrazimy temperaturę w skali bezwzględnej, to otrzymamy wzór

$$P_t = \frac{P_0 T}{273}$$

Ciśnienie gazu, znajdującego się w stałej objętości, wzrasta proporcjonalnie do temperatury bezwzględnej.

Należy zaznaczyć, że prawa Boyle'a i Gay Lussac'a stanowią tylko pierwsze przybliżenie do prawdy. Znanie nam gazy nie stosują się do wymienionych praw zupełnie ściśle. Prawa te z całą ścisłością dadzą się odnieść jedynie do gazu idealnego, który nazywamy doskonałym. Jednak odchylenia od praw gazowych w temperaturach wyższych od krytycznej¹ temperatury danego gazu są, na ogół biorąc, niewielkie.

Zadanie. Gaz zajmuje w temp. T° i pod ciśnieniem p mm objętość v. Jaką objętość będzie zajmował w 0° i pod ciśnieniem 760 mm.

¹ Pojęcie temperatury krytycznej wyjaśniają podręczniki fizyki.

Według prawa Boyle'a, gaz w temperaturze T° i pod ciśnieniem 1 mm będzie zajmował objętość vp, w temperaturze T° i pod ciśnieniem 760 mm objętość $\frac{vp}{760}$.

Według prawa Gay Lussac'a, w temperaturze 1° (bezwzgl.) gaz będzie zajmował objętość $\frac{vp}{760 T}$, a w temperaturze 273° (bezwzgl.) = 0° (zamarz. wody) — objętość

$$\frac{273}{760} \cdot \frac{vp}{T} = 0,3592 \frac{vp}{273 + t}$$

49. Prawo Daltona dla mieszanin gazowych (1802).

W pewnym naczyniu o pojemności V znajduje się jakiś gaz o ciśnieniu P_1 . Wprowadzamy do naczynia inny gaz o ciśnieniu P_2 itd. Każdy gaz wywiera takie ciśnienie, jakby sam wyłącznie zajmował objętość V, przeto ciśnienie mieszaniny gazów, o ciśnieniach cząsteczkowych, P_1, P_2, P_3 itd., równa się sumie ciśnień cząsteczkowych, a więc

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

50. Teoria cząsteczkowa kinetyczna.

W r. 1676 R. Hooke, a w roku 1738 D. Bernoulli dali wyraz przypuszczeniu, że bezpośrednią przyczyną ciśnienia, które wytwarza gaz, są uderzenia jego cząsteczek o ściany naczynia, w którym się znajduje. Założenie wysuwane już w starożytności, że materia składa się z oddzielnych cząsteczek, te zaś ożywione są nieustannym ruchem, znalazło rozwinięcie i matematyczne uzasadnienie w pracach licznych uczonych dziewiętnastego wieku, przede wszystkim Clausiusa, Boltzmanna i Maxwella.

Istnienie oddzielonych wolną przestrzenią cząsteczek i ich ruch samorzutny są to uzupełniające się wzajemnie podstawowe założenia teorii cząsteczkowej; stąd pochodzi druga nazwa tej teorii: teoria kinetyczna (greckie *κινέω* = poruszam się).

Prędkość ruchu cząsteczki jest zmienna w czasie.

Liczne wzajemne spotkania powodują nagle i częste zmiany kierunku i prędkości. Mówiąc zatem o prędkości ruchu cząsteczek danego gazu, rozumiemy pewną prędkość średnią dla wszystkich jego cząsteczek.

Odrzucamy dziś samą myśl o litej budowie chociażby najdrobniejszego pęcherzyka gazu, najmniejszej kropli cieczy czy bryłki ciała stałego.

Teoria kinetyczna tłumaczy nam prawa gazowe.

Weźmy dla przykładu prawo Boyle'a. Jeżeli średnia prędkość ruchu cząsteczek pozostaje bez zmiany, wtedy zmniejszenie się n razy

objętości sześcianu, zajmowanego przez pewną masę gazu, zmniejszy $\sqrt[3]{n}$ razy drogę od ściany do ściany zmniejszając jednocześnie powierzchnię każdej ściany $(\sqrt[3]{n})^2$ razy. Cząsteczki będą $\sqrt[3]{n} \cdot (\sqrt[3]{n})^2 = n$ razy częściej uderzały o ścianę. Wyrazi się to w n -krotnym zwiększeniu ciśnienia.

Również prawo Gay-Lussaca można uzasadnić opierając się na założeniach teorii kinetycznej.

51. Prawo wielokrotności stosunków.

Miedź tworzy z tlenem dwa związki, dwa tlenki. Różnią się one barwą; jeden z nich jest czerwony, drugi czarny. Dokładnie przeprowadzona redukcja metodą Dumasa (§ 41) pozwala stwierdzić, że ta sama ilość tlenu, równa ośmiu jednostkom wagowym, przypada w czarnym tlenku na 31,8 jednostek miedzi, w czerwonym na dwa razy większą ilość 63,6 jednostek miedzi.

Rozpatrując związki podwójne, czyli takie, które utworzone są z dwóch tylko pierwiastków, zawsze stwierdzamy, że gdy dwa pierwiastki łączą się ze sobą w kilku stosunkach, stosunki te są wielokrotnościami jednego z nich.

Pierwszy zauważył to Dalton, uczony angielski na początku ubiegłego wieku. Stwierdził on z dużą dokładnością, jak na ówczesne warunki eksperymentalne, że w dwóch węglowodorach, znanych dziś jako metan i etylen, ilości wodoru przypadającego na tę samą ilość węgla mają się do siebie jak 2 do 1.

Przykłady tlenku i dwutlenku węgla oraz tlenków azotu całkowicie popierają prawo Daltona. W pięciu znanych tlenkach azotu na 14 jednostek wagowych azotu przypada jednostek wagowych tlenu

8, 16, 24, 32 i 40

zgodnie z przyjętymi dziś wzorami tych tlenków

N_2O , NO , N_2O_3 , N_2O_4 i N_2O_5 .

Prawo chemiczne Daltona nazywamy prawem wielokrotności stosunków. Głosi ono: jeżeli dwa pierwiastki tworzą ze sobą szereg związków, a w tym szeregu ciężar jednego z pierwiastków będziemy uważali za stały, to liczby, wyrażające ciężar drugiego pierwiastka, zachowają względem siebie stosunek niewielkich liczb całkowitych.

52. Prawo równoważników.

Wykonajmy następujący szereg ilościowych doświadczeń (U):

1) Zważmy pewną ilość miedzi. Rozpuśćmy ją w kwasie azotowym. Po odparowaniu nadmiaru kwasu i wody ogrzejmy i rozłóżmy otrzymany azotan miedziowy. Zważmy uzyskany tlenek miedziowy. Obliczmy, ile miedzi przypada na 8 jednostek wagowych tlenu. Okaże się, że 31,8.

2) Odważoną ilość cynku wrzucimy do nasyconego roztworu siarczanu miedziowego. Po całkowitym wyczerpaniu cynku przemyjmy wytrąconą miedź na zważonym sączku papierowym. Odparujmy wodę ogrzewając sączek na szkle zegarkowym (ogrzewamy szkiełko na zlewce z wrzącą wodą). Zważmy sączek. Obliczmy, ile cynku zużyliśmy na otrzymanie 31,8 jednostek miedzi. Wypadnie 32,7.

3) Odważoną ilość cynku wprowadźmy do eudiometru, napełnionego kwasem solnym (patrz § 22). Oznaczmy równoważnik cynku. Na 32,7 części cynku przypada 1 część wodoru.

4) W podobny sposób oznaczmy równoważnik wodorowy magnezu. 1 część wodoru wytwarza się przy zużyciu 12,16 części magnezu.

5) W drodze redukcji sprawdźmy, ile części tlenu przypada na 1 część wodoru. Okaże się, że 8.

Tablica 4. Równoważniki O, Cu, Zn, Mg, H, O.

Doświadczenie	Tlen	Miedź	Cynk	Magnez	Wodór
Otrzymanie tlenku miedziowego . .	8	31,8			
Podstawienie miedzi cynkiem . . .		31,8	32,7		
Zastąpienie cynku przez magnez . .			32,7	12,16	
Wyrugowanie wodoru magnezem . .				12,16	1
Połączenie wodoru z tlenem	8				1

W szeregu wyżej wymienionych doświadczeń zamknęliśmy łańcuch przemian chemicznych.

Ciężarowi dla wodoru 1 odpowiada ciężar 8 dla tlenu — niezależnie od tego, czy wodór i tlen łączy się bezpośrednio, czy też rozpatrujemy szereg przemian, których skrajnymi ogniwami są tlen i wodór. Rozszerzenie koła przemian na wszystkie pierwiastki nie zmieniłoby końcowego wyniku.

Jedynie liczbę 8 dla tlenu obraliśmy dowolnie, inne liczby dało nam doświadczenie.

Jeżeli dla ciężaru tlenu w jego połączeniach ustalimy liczbę 8, wówczas musimy przypisać każdemu innemu pierwiastkowi pewną liczbę, której wartość albo wielokrotność powtarza się we wszystkich związkach tego pierwiastka.

Liczbę, wyrażającą, ile jednostek wagowych pierwiastka łączy się z 8 jednostkami wagowymi tlenu, nazywamy równoważnikiem albo ciężarem połączeniowym pierwiastka.

Jest to liczba względna, zależna od dowolnego wyboru liczby 8 dla tlenu i niezależna od jednostek ciężaru, w jakich wyrażamy ilość tlenu.

Ilości kilku substancji, mające się do siebie jak równoważniki tych substancji, nazywamy ilościami równoważnymi.

Jeżeli jakiś pierwiastek tworzy kilka tlenków, to mamy do czynienia z kilku równoważnikami tego pierwiastka. Np. na 8 części tlenu przypada w tlenku miedziowym 31,8 części miedzi, a w miedziawym 63,6, czyli 2 razy po 31,8 części miedzi.

53. Zestawienie podstawowych praw chemicznych.

1. Prawo zachowania masy mówi o ogólnym bezwzględnym ciężarze układu ciał reagujących.
2. Prawo stałości stosunków określa względny ciężar dwóch pierwiastków, tworzących ze sobą jedno połączenie.
3. Prawo wielokrotności stosunków — względny ciężar dwóch pierwiastków, tworzących ze sobą szereg związków.
4. Prawo równoważników mówi o względnym ciężarze wielu pierwiastków, tworzących ze sobą wiele połączeń.

54. Atomy.

Już poprzednio na polu rozważań fizycznych uzasadniliśmy głębokie prawdopodobieństwo przypuszczenia, że każdy gaz jednorodny składa się z mnóstwa oddzielnych cząstek materii. Rozszerzyliśmy to przypuszczenie na ciecze i ciała stałe.

Założmy teraz, że każda substancja czysta składa się z jednakowych, dalej niepodzielnych cząstek.

Niepodzielność rozumiemy tu w ten sposób, że cząstki materii

mniejsze od tych cząsteczek, jakkolwiek zasadniczo możliwe, przestają odpowiadać danej substancji. Podobnie jakiś organizm czy mechanizm przestaje nim być z chwilą, gdy podzielimy go na części.

Tak pojmowane skupienia materii, odmienne dla każdej substancji, nazywamy drobinami, molekułami albo cząsteczkami w ścisłym znaczeniu tego wyrazu.

Rozpatrzone wyżej prawa chemiczne stosują się do dowolnych ilości ciał reagujących. Możemy więc przypuścić, że stosują się do pojedynczych cząsteczek.

Reakcję pomiędzy dowolnymi ilościami substancji możemy uważać za sumę reakcji, zachodzących pomiędzy poszczególnymi cząsteczkami tych ciał.

Wielkiej przejrzystości nabierają prawa chemiczne, jeżeli dla wytłumaczenia ich posługujemy się pojęciami cząsteczki i atomu.

Atomem nazywamy najmniejsze skupienie pierwiastka, spotykane w cząsteczkach jego związków lub też zdolne do samodzielnego bytowania.

Mamy przed sobą dwie możliwości.

1. Atom jest skupieniem materialnym dalej niepodzielnym, to znaczy ostatecznym kresem podzielności materii, jej cząstką najmniejszą w znaczeniu bezwzględnym.

2. Atom jest ciałkiem niepodzielnym w tym samym znaczeniu, jak nienaruszalny jest każdy mechanizm. Atom podzielony na części przestaje być atomem danego pierwiastka.

W dzisiejszym stanie wiedzy uważamy drugie przypuszczenie za słuszne.

Dzieje teorii atomowej w jej znaczeniu nowożytnym są właściwie dziejami samej chemii.

Myśl o najmniejszej dalej niepodzielnej cząstce materii powstała już w umysłach filozofów starożytnych, zatem znacznie wcześniej, nim ją na nowo powołały do życia ilościowe dociekania doświadczalne XIX wieku. Myśli tej hołdował Leukipp i jego uczeń Demokryt, filozofowie greccy piątego wieku przed nar. Chr., również Rzymianin Lukrecjusz, który w I wieku przed nar. Chr. wyłożył poglądy tamtych dwóch w poemacie, zatytułowanym „De rerum natura” (O naturze rzeczy). Od Greków pochodzi nazwa atom (*τὸ ἄτομον*, łac. individuum, niepodzielne).

W zaraniu nauki nowożytnej, zarówno Boyle jak Newton zakładali, że ostatecznymi składnikami ciał są cząstki niepodzielne.

John Dalton w latach 1803—1804 oparł się na teorii atomowej szukając wytłumaczenia dla prawa stałości i wielokrotności stosunków.

Główne założenia teorii atomowej Daltona brzmią:

1. Niepodzielność, trwałość atomu.
2. Podobieństwo i jednakowy ciężar atomów tego samego pierwiastka, różnica własności i odmienny ciężar atomów różnych pierwiastków.

W myśl teorii Daltona mówimy, że cząsteczka tlenku węgla składa się z jednego atomu węgla i jednego atomu tlenu, cząsteczka dwutlenku węgla z jednego atomu węgla i dwóch atomów tlenu. Na jeden atom tlenu przypada w cząsteczce tlenku miedziowego jeden atom miedzi a w cząsteczce tlenku miedziawego dwa atomy tego pierwiastka.



John Dalton 1766—1844.

Mówiąc o wodzie, można by mniemać, że każda cząsteczka tej substancji składa się z jednego atomu wodoru i jednego atomu tlenu.

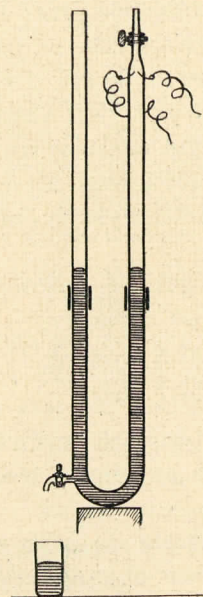
W dalszym biegu rozumowań zobaczymy, że to przypuszczenie, jakkolwiek najprostsze, nie jest słuszne.

55. Stosunki objętościowe w reakcjach ciał gazowych.

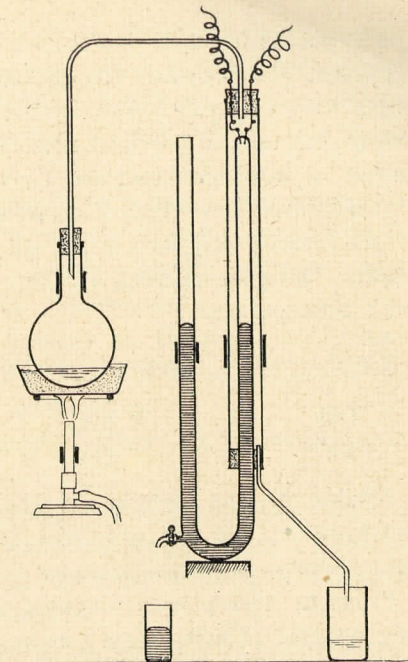
Doświadczenie 28. Cylinder o pojemności 300 cm³ napełniamy (nad wodą) wodorem i tlenem w stosunku objętościowym 1 : 2. Cylinder zamknięty płytką wyjmujemy z wody i owijamy kawałkiem mokrego płótna. Szybko ściągamy płytkę i w tej chwili zapalamy mieszaninę. Następuje wybuch. Powtarzamy niezwłocznie to samo z mieszaniną pięciu objętości wodoru i jednej tlenu, wreszcie z mieszaniną dwu objętości wodoru i jednej tlenu.

Najgłośniejszy był ostatni wybuch.

Siła wybuchu zależy tu od ilości wydzielonego podczas reakcji ciepła. Ciepło zaś jest proporcjonalne do ilości tego gazu, który całkowicie wyczerpie się w czasie reakcji. Największe ciepło, a zatem najgłośniejszy wybuch otrzymujemy wtedy, gdy w cylindrze nie mamy ani nadmiaru wodoru, ani nadmiaru tlenu, czyli gdy objętości obu gazów wzięte są w odpowiednim stosunku. Tym stosunkiem okazał się stosunek dwu objętości wodoru i jednej tlenu. Mnożąc próby możemy potwierdzić ten wniosek.



Rys. 37.



Rys. 38.

Doświadczenie 29. 1. Wprowadzamy do eudiometru Hofmanna (patrz rys. 37), napełnionego rtęcią i zawierającego w każdym doświadczeniu tę samą, dajmy na to (4 cm³), ilość tlenu, niewielkie ilości wodoru odmierzone pod ciśnieniem 1 atmosfery. Stwierdzamy, że gaz, pozostały po przepuszczeniu iskry i zaszłej reakcji, jest tlenem, gdy wodoru wzięliśmy mniej niż dwukrotną ilość w stosunku do tlenu, a wodorem, gdy przekroczyliśmy stosunek 2 : 1.

Opatrujemy eudiometr bez kranu górnego szklaną osłoną (rys. 38). Do eudiometru, napełnionego starannie osuszoną rtęcią, wprowadzamy przez otwarte ramię przyrządu 6 cm³ czystego i suchego wodoru i 3 cm³ suchego tlenu, dbając o wyrównanie przy każdym pomiarze poziomu rtęci w obu ramionach rurki. Doprowadzamy temperaturę mieszaniny wybuchowej do 130°, wpuszczając do osłony parę wrzącej w tej temperaturze cieczy. Po ustaleniu się temperatury notujemy objętość mieszaniny, zawsze pod ciśnieniem 1 atmosfery. Przepuszczamy iskrę elektryczną. Teraz, dolewając rtęci, doprowadzamy ją w obu ramionach rurki do jednakowego poziomu.

Jeżeli doświadczenie wykonamy bardzo starannie, to w temperaturze 130° objętość otrzymanej z reakcji pary wodnej wyniesie $\frac{2}{3}$ objętości mieszaniny wybuchowej, zmierzonej w tejże temperaturze, a po oziębieniu rurki rtęć napełni ją prawie całkowicie pozostawiając tylko trochę skroplonej wody.

Dwie objętości wodoru, łącząc się z jedną objętością tlenu, tworzą dwie objętości pary wodnej.

Na początku XIX wieku Gay Lussac badał wspólnie z przyrodnikiem Humboldtem próbki powietrza, dostarczone przez Humboldta z rozmaitych części świata. Oba badaczom zależało na sprawdzeniu, czy skład powietrza jest stały. Gay Lussac łączył tlen powietrza z wodorem metodą Cavendish'a, czyli wywoływał eksplozję w mieszaninie powietrza i wodoru, biorąc przy tym nadmiar wodoru.

Obaj uczeni najpierw zajęli się zbadaniem objętościowego stosunku, w jakim łączą się ze sobą wodór i tlen. W roku 1805 wykryli oni stosunek następujący:

Objętość tlenu	Objętość wodoru	Objętość gazowej pozostałości po reakcji
100	300	101,3 wodoru
200	200	101,7 tlenu

Kładąc drobne uchybienie (1–2%) na karb błędu doświadczenia wnioskuje oni, że sto objętości tlenu wymaga do zupełnego wyczerpania dwustu objętości wodoru.

Prostota wykrytego stosunku zachęca Gay Lussaca do prób z innymi gazami (1808). Gay Lussac wykrywa, że dwie objętości tlenu węgla łączą się z jedną objętością tlenu i tworzą dwie objętości dwutlenku węgla, a Berthollet, że amoniak tworzy się z połączenia jednej objętości azotu i trzech objętości wodoru. Cały szereg podobnych faktów znalazł wyraz w prawie, zwanym prawem Gay-Lussaca:

Objętości reagujących ze sobą gazów, a także objętość gazowego produktu reakcji mają się do siebie, jak niewielkie liczby całkowite, np. 1:1, 2:1, 3:2 itp.

Zastrzec należy, że reagujące gazy i gazowy wytwór reakcji powinniśmy mierzyć w tej samej temperaturze i pod tym samym ciśnieniem.

56. Założenie Avogadry.

Dla wytłumaczenia, dlaczego gazy reagując łączą się w stosunkach tak prostych, włoski uczone Amadeusz Avogadro ucieka się (1811) do hipotezy, której doniosłość teoretyczna da się porównać ze znaczeniem daltonowskiej hipotezy atomowej.

Założenie Avogadry głosi:

1. W jednakowych objętościach różnych gazów zawiera się w tej samej temperaturze i pod tym samym ciśnieniem jednakowa liczba cząsteczek. Cząsteczkę należy rozumieć jako najmniejszą cząstkę gazu prostego czy złożonego, która w danych warunkach może istnieć w stanie wolnym.

2. Cząsteczki wodoru, tlenu, azotu, chloru (gazów) są dwuatomowe.

Zastosujemy oba założenia Avogadry do wytłumaczenia objętościowego stosunku 1:1:2, w jakim łączą się ze sobą chemicznie chlor i wodór, i stosunku, w jakim do każdego z nich znajduje się wytworzony chlorowódór.

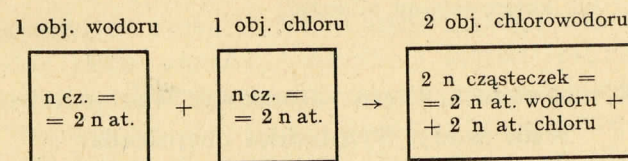
Niech w jakiejś objętości chloru mieści się n cząsteczek chloru. Według pierwszego założenia Avogadry, w równej objętości wodoru mieścić się musi n cząsteczek wodoru, a w dwóch równych tamtych objętościach chlorowodoru — $2n$ cząsteczek chlorowodoru.

Każda cząsteczka chlorowodoru zawiera co najmniej po 1 atomie chloru i 1 atomie wodoru. Obierzmy przypuszczenie najprostsze, że ma ona po jednym atomie każdego pierwiastka.

$2n$ cząsteczek chlorowodoru mieści zatem $2n$ atomów chloru i $2n$ atomów wodoru.

Według drugiego założenia Avogadry, każda cząsteczka chloru zawiera 2 atomy chloru, zatem n cząsteczek chloru zawiera $2n$ atomów chloru, każda cząsteczka wodoru mieści 2 atomy wodoru, zatem n cząsteczek wodoru zawiera $2n$ atomów wodoru.

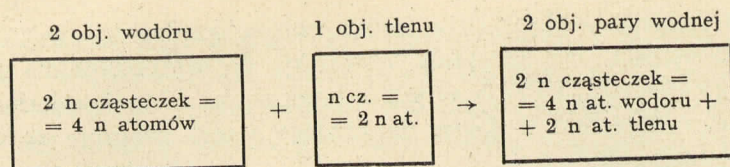
Otrzymujemy w ten sposób zgodność ogólnej liczby atomów przed reakcją i po reakcji.



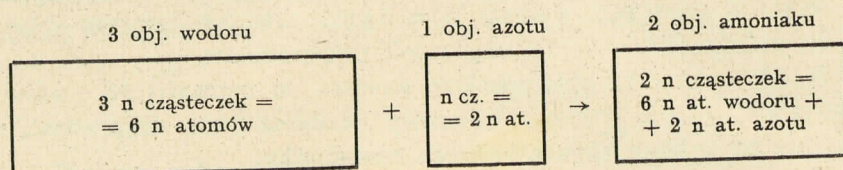
Moglibyśmy się przekonać, że zgodność ogólnej liczby atomów przed reakcją i po reakcji otrzymujemy również zakładając, iż cząsteczki chloru i wodoru, jako ciała gazowych prostych, składają się każda z 4, 6, 8, w ogóle z parzystej liczby atomów. Jednak z kilku przypuszczeń obieramy tu najprostsze, czyli to, które wypowiedział Avogadro w drugiej hipotezie (cząsteczki są dwuatomowe). W rzeczywistości dotąd nie znamy faktów, które by dla rozpatrywanych gazów przeczyły tej hipotezie.

Moglibyśmy również przekonać się, że przyjęcie założenia jednoatomowych cząsteczek wodoru i chloru zmuszałoby nas do odrzucenia bądź 1 hipotezy Avogadry, bądź daltonowskiej zasady niepodzielności atomu.

Jeżeli w podobny sposób rozważymy stwierdzony przez badaczy fakt, że dwie objętości wodoru i jedna objętość tlenu tworzą po chemicznym połączeniu się dwie objętości pary wodnej (§ 55),



a jedna objętość azotu i trzy objętości wodoru tworzą dwie objętości amoniaku



to dowiemy się, ile atomów wodoru i tlenu mieści się w drobnie pary wodnej, a ile atomów azotu i wodoru w cząsteczce amoniaku. Wypadnie nam, iż w każdej cząsteczce pary wodnej powinien mieścić się 1 atom tlenu i 2 atomy wodoru, zaś każda cząsteczka amoniaku powinna zawierać 1 atom azotu i 3 atomy wodoru.

Cwiczenie. Narysować w różnych objętościach jednakową liczbę dwuatomowych cząsteczek chloru i wodoru i odpowiednią liczbę cząsteczek chlorowodoru w dwa razy większej objętości, oznaczając atomy odmiennie cieniowanymi lub kolorowanymi kółkami.

57. Równoważnik. Ciężar atomowy. Wartościowość.

Wzór wody. Symbolika chemiczna.

Według ogólnej umowy symbol oznacza nie tylko dany pierwiastek jako odmienny gatunek materii, ale również najmniejszą cząstkę materialną pierwiastka, czyli jego atom, posiadający według teorii Daltona ściśle określoną masę.

Symbole zostały obrane w ten sposób, że są pierwszymi literami łacińskich lub greckich nazw danych pierwiastków. Głównym twórcą nowoczesnej symboliki był Jan Jakub Berzelius.

Symbol H (Hydrogenium = tworzący wodę) oznacza atom wodoru o masie równej jedności. Symbol O (Oxygenium) oznacza atom tlenu.

Gdyby cząsteczka wody składała się z jednego atomu wodoru i jednego atomu tlenu, wtedy jej wzór moglibyśmy wyrazić wprost przez połączenie symboli wodoru i tlenu:



Jednak na podstawie doświadczeń Gay Lussac'a dwie objętości pary wodnej powstają z dwóch objętości wodoru i jednej tlenu.

Na podstawie założeń Avogadry, jeśli dwie objętości wodoru zawierają $2n$ cząsteczek wodoru, czyli $4n$ atomów wodoru, wtedy 1 objętość tlenu powinna również zawierać n cząsteczek tlenu, czyli $2n$ atomów tlenu;

2 objętości pary wodnej powinny zawierać $2n$ cząsteczek wody, te zaś zawierać muszą $4n$ atomów wodoru i $2n$ atomów tlenu.

Stąd 1 cząsteczka wody musi składać się z 2 atomów wodoru i 1 atomu tlenu; dochodzimy do ogólnie dziś przyjętego wzoru cząsteczki pary wodnej



Stosunek wagowy pierwiastków w cząsteczce wody jest 1:8, ale nie łączy się tu jeden atom wodoru z jednym atomem tlenu.

Wynika stąd, że nie możemy utożsamiać ciężaru atomowego z najmniejszym równoważnikiem pierwiastka.

Jeżeli chcemy uzgodnić oparty na objętościowych prawach wzór wody H_2O z wagowym oznaczeniem stosunku wodoru i tlenu w wodzie (§ 41), musimy oznaczyć ciężar atomowy tlenu liczbą 16

$$\begin{array}{ccccccc} (2 \times 1) & : & (1 \times 16) & = & 1 & : & 8 \\ \text{cięż. at.} & & \text{cięż. at.} & & \text{równoważnik} & & \text{równoważnik} \end{array}$$

Zaznaczamy, że liczba 16 nie oznacza bezwzględnej masy atomu.

Względny ciężar atomowy nazywamy krótko ciężarem atomowym. Jest to liczba oderwana, oznaczająca jedynie stosunek, nie zaś ilość, mianowicie stosunek masy atomu danego pierwiastka do masy atomu wodoru. Atom tlenu jest 16 razy cięższy od atomu wodoru.

Gdy równoważnik jest liczbą, którą otrzymujemy bezpośrednio z szeregu doświadczeń, nie uciekając się do jakiejkolwiek hipotezy, ciężar atomowy, jak to wskazuje sama nazwa, wiąże się z pojęciem atomu, jest zatem oparty na teorii atomowej i cząsteczkowej.

W wyniku dokładniejszych pomiarów przekonano się, że stosunek wagowy wodoru do tlenu w wodzie nie wynosi 1:8. Zamiast poprawiać równoważnik tlenu na 7,937, zachowano dla tlenu liczbę całkowitą 8 i poprawiono równoważnik wodoru. Określamy go dziś liczbą 1,008.

$$\begin{array}{ccccccc} 2 \times 1,008 & : & 1 \times 16 & = & 1,008 & : & 8 \\ \text{cięż. at.} & & \text{cięż. at.} & & \text{równoważnik} & & \text{równoważnik} \end{array}$$

Jeden atom tlenu związany jest w cząsteczce pary wodnej z dwoma atomami wodoru. Przypominamy jeszcze raz, że to założenie opiera się na twierdzeniu Avogadry, iż cząsteczki wodoru i tlenu są dwuatomowe. Rozumowanie, oparte na założeniu, iż są one jedno- lub trójatomowe,

doprowadziłoby nas do wzorów cząsteczki pary wodnej $\text{HO}_{1/2}$, $\text{H}_3\text{O}_{1/2}$, oczywiście absurdalnych, założenie zaś, iż są one czteroatomowe doprowadziłoby nas do wzoru cząsteczki pary wodnej H_4O_2 , zgodnego z zasadą niepodzielności atomu.

Z dwu jednakowo zgodnych z doświadczeniem wzorów H_2O , H_4O_2 wybieramy najprostszy. W drodze rozumowań, zawsze wybierając z szeregu założeń zgodnych z doświadczeniem założenie najprostsze, wyprowadzamy wzory chlorowodoru (HCl), tlenku magnezu (MgO), chlorku magnezu (MgCl_2), chlorku cynku (ZnCl_2) itp.

Wartościowość danego pierwiastka w stosunku do wodoru mierzymy liczbą atomów wodoru, które atom pierwiastka zastępuje w związkach, bądź też przyłącza. Zatem tlen jest pierwiastkiem dwuwartościowym. Podobnie magnez i cynk.

Wartościowość możemy wyrazić jako iloraz z ciężaru atomowego przez równoważnik pierwiastka.

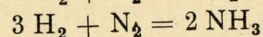
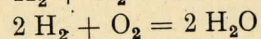
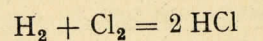
Nie możemy tu odpowiedzieć na pytanie: czym jest wartościowość i jak w rzeczywistości zbudowana jest z atomów cząsteczka.

Nauka nowoczesna zaledwie zbliża się do zrozumienia istoty wartościowości. Rzeczywista budowa cząsteczki jest zagadnieniem podstawowym chemii, jednak niezmiernie trudnym do rozwiązania.

Zestawienie

	Równo- ważnik	Warto- ściowość	Ciężar atom.	Liczba atomów w cząsteczce gazu	Ciężar czą- steczkowy
wodór	1,008	1	1,008	2	2,016
tlen	8	2	16	2	32
woda				2+1	18,016

Przytoczyliśmy wyżej na poparcie prawa Gay Lussac'a trzy reakcje. Wyrażmy je w postaci równań chemicznych posługując się przy tym ogólnie przyjętymi symbolami H, O, N, Cl, dla wodoru, tlenu, azotu i chloru.



Podane równania, wyrażone słowami, oznaczają:

Jedna cząsteczka wodoru łącząc się z jedną cząsteczką chloru tworzy dwie cząsteczki chlorowodoru.

Dwie cząsteczki wodoru reagując z jedną cząsteczką tlenu tworzą dwie cząsteczki wody.

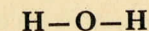
Trzy cząsteczki wodoru reagując z jedną cząsteczką azotu tworzą dwie cząsteczki amoniaku.

Z pierwszego założenia Avogadry wynika, iż w tej samej temperaturze i pod tym samym ciśnieniem na jedną cząsteczkę dowolnego gazu przypada ta sama cząstka objętości. Stąd w reakcjach ciał gazowych mnożniki, postawione przed symbolami cząsteczek, wskazują na objętościowe stosunki reagujących i wytwarzających się gazów.

Dobrze znamy wzór wody H_2O .

Można wyrazić wzór wody inaczej. Niech kreska oznacza wartościowość atomu. Atom wodoru wyobrazimy H —, atom tlenu — O — (albo O<). Tworząc cząsteczki jako kombinacje atomów usiłujemy wyobrazić sobie wzajemne położenie atomów w cząsteczce łącząc je ze sobą „wiązaniami“. Oznaczamy wiązania we wzorze jako kreski. Liczba kresek przy każdym atomie odpowiada wartościowości danego pierwiastka.

Tedy wzór wody wyrazimy

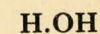


Taki wzór nazywamy wzorem strukturalnym (porównaj wzory strukturalne w § 46).

W odróżnieniu od wzoru strukturalnego H—O—H wzór H_2O nazywamy wzorem sumarycznym.

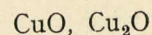
Wodę możemy rozpatrywać jako połączenie jednego atomu tlenu z dwoma atomami wodoru, ale możemy ją także rozpatrywać jako połączenie atomu wodoru z jednowartościową grupą wodorotlenową. Podobne wyrażenie wzoru znajduje oparcie w reakcjach wymiany, gdzie grupa wodorotlenowa, posiadająca jedną wolną wartościowość przy atomie tlenu, stanowi wymienny składnik różnych reagujących ze sobą substancji. Grupa ta nie istnieje w postaci wolnej, wszakże zachowuje się podczas reakcji wymiany jakby pewna całość. Podobne grupy nazywamy rodnikami. Rozumiemy, że cząsteczka zawierać może w swym składzie kilka jednakowych atomów, może też zawierać kilka jednakowych rodników. Na przykład wapno gaszone posiada wzór $\text{Ca}(\text{OH})_2$, gdy ług sodowy NaOH .

Wzór wody, uwydatniający możliwość odłączenia jednowartościowego rodnika wodorotlenowego, napiszemy



Kropka w tym wzorze oznacza to samo, co kreska we wzorze strukturalnym. Podobne „rozwiniete“ wzory podkreślają możliwość rozbicia cząsteczki na poszczególne grupy atomowe, czyli rodniki.

Poznaliśmy wielowartościowe atomy, np. dwuwartościowe atomy miedzi, cynku, magnezu i tlenu, czterowartościowe manganu, ołowiu. Ponieważ ciężar atomowy czy masę atomową uważamy za niezmienną własność atomu, musimy tłumaczyć istnienie kilku podobnych równoważników jednego i tego samego pierwiastka na podstawie założenia, że wartościowość jego atomu jest zmienna. Mówimy zatem o dwu i jednowartościowym atomie i piszemy wzory odpowiednich tlenków



Związkom atomu o niższej wartościowości nadajemy końcówkę „awy“; rozróżniamy zatem tlenek miedziowy, czyli tlenek dwuwartościowego atomu miedzi, i miedziawy, czyli tlenek jednowartościowego atomu miedzi. Na podobieństwo wielowartościowych atomów istnieją wielowartościowe rodniki. Na przykład wszelkie węglany posiadają wspólny dwuwartościowy rodnik $=\text{CO}_3$, kwas siarkowy i jego sole, siarczany — wspólny dwuwartościowy rodnik $=\text{SO}_4$, kwas fosforowy i fosforany wspólny trójwartościowy rodnik $\equiv\text{PO}_4$, azotowy kwas i azotany mają wspólny jednowartościowy rodnik $-\text{NO}_3$.

Tablica 5. Pierwiastki, ułożone według wzrastającego ciężaru atomowego.
Po nazwie polskiej pierwiastka idzie nazwa łacińska. Wartościowość ważnych dla nas pierwiastków oznaczona jest cyframi rzymskimi).

1. Wodór (Hydrogenium)	H	1,0078	I
2. Hel (Helium)	He	4,002	0
3. Lit (Lithium)	Li	6,940	I
4. Beryl (Beryllium)	Be	9,02	II
5. Bor (Borum)	B	10,82	III
6. Węgiel (Carbo)	C	12,01	IV
7. Azot (Nitrogenium)	N	14,008	III, V
8. Tlen (Oxygenium)	O	16,0000	II
9. Fluor (Fluorum)	F	19,00	I
10. Neon	Ne	20,183	0
11. Sód (Natrium)	Na	22,997	I
12. Magnez (Magnesium)	Mg	24,32	II
13. Glin (Aluminium)	Al	26,97	III
14. Krzem (Silicium)	Si	28,06	IV
15. Fosfor (Phosphorus)	P	31,02	III, V
16. Siarka (Sulfur)	S	32,06	II, IV, VI
17. Chlor (Chlorum)	Cl	35,457	I, VII
18. Argon	A	39,944	0
19. Potas (Kalium)	K	39,096	I
20. Wapń (Calcium)	Ca	40,08	II
21. Skand (Scandium)	Sc	45,10	
22. Tytan (Titanium)	Ti	47,90	
23. Wanad (Vanadium)	V	50,95	
24. Chrom (Chromium)	Cr	52,01	II, III, VI
25. Mangan (Manganum)	Mn	54,93	II, III, IV, VI, VII
26. Żelazo (Ferrum)	Fe	55,84	II, III
27. Kobalt	Co	58,94	
28. Nikiel	Ni	58,69	
29. Miedź (Cuprum)	Cu	63,57	I, II
30. Cynk (Zincum)	Zn	65,38	II

31. Gal (Gallium)	Ga	69,72	
32. German (Germanium)	Ge	72,60	
33. Arsen (Arsenium)	As	74,91	
34. Selen (Selenium)	Se	78,96	
35. Brom (Bromum)	Br	79,916	I, (VII)
36. Krypton	Kr	83,7	
37. Rubid (Rubidium)	Rb	85,48	
38. Stront (Strontium)	Sr	87,63	II
39. Itr (Yttrium)	Y	88,92	
40. Cyrkon (Zirconium)	Zr	91,22	
41. Niob (Niobium)	Nb	92,91	
42. Molibden (Molybdenum)	Mo	96,0	
43. Mazur (Masurium)	Ma		
44. Ruten (Ruthenium)	Ru	101,7	
45. Rod (Rhodium)	Rh	102,91	
46. Pallad (Palladium)	Pd	106,7	
47. Srebro (Argentum)	Ag	107,880	I
48. Kadm (Cadmium)	Cd	112,41	II
49. Ind (Indium)	In	114,76	
50. Cyna (Stannum)	Sn	118,70	II, IV
51. Antymon (Stibium)	Sb	121,76	
52. Tellur (Tellurium)	Te	127,61	
53. Jod (Jodum)	J	126,92	I, (VII)
54. Xenon	Xe	131,3	
55. Cez (Caesium)	Cs	132,91	
56. Bar (Barium)	Ba	137,36	II
57. Lantan (Lanthanum)	La	138,92	
58. Cer (Cerium)	Ce	140,13	
59. Prazeodym (Praseodymium)	Pr	140,92	
60. Neodym (Neodymium)	Nd	144,27	
61. (Illinium?)			
62. Samar (Samarium)	Sm	150,43	
63. Europ (Europium)	Eu	152,0	
64. Gadolin (Gadolinium)	Gd	156,9	
65. Terb (Terbium)	Tb	159,2	
66. Dysproz (Dysprosium)	Dy	162,46	
67. Holm (Holmium)	Ho	163,5	
68. Erb (Erbium)	Er	167,64	
69. Tul (Thulium)	Tm	169,4	
70. Yterb (Yterbium)	Yb	173,04	
71. (Lutecium)	Lu	175,0	
72. Hafn (Hafnium)	Hf	178,6	
73. Tantal (Tantalum)	Ta	180,88	
74. Wolfram	W	184,0	
75. Ren (Rhenium)	Re	186,31	
76. Osm (Osmium)	Os	191,5	
77. Iryd (Iridium)	Ir	193,1	
78. Platyna (Platinum)	Pt	195,23	II, IV
79. Złoto (Aurum)	Au	197,2	I, III
80. Rteć (Hydrargyrum)	Hg	200,61	II, (I)
81. Tal (Thallium)	Tl	204,39	
82. Ołów (Plumbum)	Pb	207,21	II, IV
83. Bizmut (Bismutum)	Bi	209,00	
84. Polon (Polonium)	Po		
85. —			
86. Radon	Rn	222	
87. —			
88. Rad (Radium)	Ra	226,05	II
89. Aktyn (Actinium)	Ac		
90. Tor (Thorium)	Th	232,12	IV
91. Protoaktyn (Protoactinium)	Pa	231	
92. Uran (Uranium)	U	238,07	II, III, VI

58. Sposoby oznaczania ciężaru cząsteczkowego.

Gęstością gazu względem wodoru nazywamy liczbę, wyrażającą ile razy pewna objętość tego gazu jest cięższa od tejże objętości wodoru, zmierzonej w tej samej temperaturze i pod tym samym ciśnieniem. Ponieważ według zasady Avogadry liczba cząsteczek w obu porównywanych objętościach jest jednakowa, jasne jest, że gęstość jest zarazem stosunkiem ciężarów cząsteczkowych badanego gazu i wodoru.

Ciężar cząsteczkowy wodoru = 2 (ściślej 2,016). Oznaczamy przez M_x ciężar cząsteczkowy badanego gazu, a przez D jego gęstość względem wodoru. Wtedy

$$\frac{M_x}{2} = D, M_x = 2D.$$

Ciężar cząsteczkowy gazu lub pary równa się podwojonej gęstości tego gazu (pary) względem wodoru.

Ciężar cząsteczkowy jest stosunkiem ciężaru cząsteczki danego ciała do ciężaru atomu wodoru. Gdyby cząsteczka wodoru była jednoatomowa, ciężar cząsteczkowy mierzylibyśmy wprost jego gęstością względem wodoru.

Znany jest ciężar właściwy wodoru.

1 litr wodoru waży (0°, 760 mm) 0,08988 g

1 cm³ „ „ (0°, 760 mm) 0,0008988 g.

Stosunek ciężaru właściwego gazu, badanego w 0° i 760 mm, do ciężaru właściwego wodoru (0°, 760 mm), jako stosunek ciężarów równych objętości w jednakowych warunkach, jest zarazem gęstością badanego gazu względem wodoru. Oznaczmy ciężar właściwy badanego gazu przez δ , wtedy $M_x = \frac{2\delta}{0,0008988}$.

Na podstawie tego wzoru oznaczenie M_x , czyli ciężaru cząsteczkowego gazu, sprowadza się do pomiaru jego ciężaru właściwego.

Równoważymy na wadze dwa spore balony szklane o jednakowej (znanej) objętości v . Oba balony tracą tyle samo na wadze, jeśli są ważone w powietrzu. Jeden z balonów jest zaopatrzony w kran. Wypompowujemy z niego powietrze i notujemy ciężar próżnego balonu. Napęlniamy go następnie badanym gazem dokładnie oczyszczonym i osuszonym. Ważymy ponownie. Różnica ciężarów Q daje nam ciężar badanego gazu. Jego ciężar właściwy w warunkach doświadczenia = $\frac{Q}{v}$ a w warunkach normalnych $\frac{Q}{v_0}$, wiemy

zaś z § 48, że

$$v_0 = 0,3592 \frac{vP}{273 + t}$$

Zamiast posługiwać się w obliczaniu ciężaru cząsteczkowego podanym wyżej ciężarem właściwym wodoru, możemy oznaczyć ciężar cząsteczkowy badanego gazu, bezpośrednio na podstawie jego ciężaru właściwego. Pomoże nam następujące rozumowanie.

Ciężar cząsteczkowy danej substancji, wyrażony w gramach, nazywamy molem albo gramocząsteczką tej substancji. Mol substancji jest to wielkość, wynosząca tyle gramów, ile jednostek zawiera ciężar cząsteczkowy tej substancji. Jako jednostka praktyczna mol posiada dla różnych substancji wartość w gramach różną, proporcjonalną wszakże do tych ciał ciężarów cząsteczkowych. Jeden mol wszelkich substancji zawiera jednakową liczbę cząsteczek.

Jeżeli chodzi o ciało gazowe, to według zasady Avogadry w jednakowych objętościach różnych gazów znajduje się w jednakowych warunkach jednakowa liczba cząsteczek. Jeżeli zatem 1 mol wodoru mieści się

(0°, 760 mm) w objętości = $\frac{2,016}{0,08988} = 22,4$ lt, to w tej objętości

22,4 litra

mieści się jeden mol tlenu (= 32 g), 1 mol azotu (= 28,016 g), 1 mol chloru (= 70,914 g), 1 mol pary wodnej (= 18,016 g) i w ogóle 1 mol wszelkich gazów.

Na tej podstawie możemy, znając w gramach ciężar pewnej objętości gazu (sprowadzonej do 0° i 760 mm), obliczyć, ile gramów waży 22,4 litra tego gazu w tychże warunkach. Będzie to 1 mol gazu. Odrzucając miano g mamy poszukiwany ciężar cząsteczkowy gazu.

Mówiliśmy wyżej, że 1 mol wszelkich substancji mieści w sobie jednakową liczbę cząsteczek.

Szereg różnych zjawisk fizycznych pozwala obliczyć liczbę cząsteczek gazu, która mieści się w objętości 22,4 litra (760 mm, 0°). Oznaczamy ją liczbą N i wielkość tę nazywamy liczbą Avogadry. Liczba N występuje jako niewiadoma w wielu różnych wzorach fizycznych, w których wszelkie inne wielkości mogą być oznaczone (mniej lub więcej ściśle) przez doświadczenie.

Zgodność wartości N , otrzymanych różnymi drogami, potwierdza teoretyczne podstawy teorii kinetycznej. Według doświadczeń, uważanych za najbardziej dokładne, liczba Avogadry wyraża się wielkością

$$N = 6,06 \times 10^{23}.$$

Jeżeli podzielimy jeden mol danej substancji przez liczbę Avogadry, to otrzymamy bezwzględny ciężar cząsteczki tej substancji.

Na przykład bezwzględny ciężar cząsteczki wodoru wynosi

$$\frac{2,016}{6,06 \cdot 10^{23}} \text{ g} = \frac{3,326}{10^{24}} \text{ g. atomu wodoru } \frac{1,663}{10^{24}} \text{ g.}$$

W chemii posługujemy się względnymi ciężarami cząsteczkowymi.

Bezpośrednie ważenie jest najprostszą metodą oznaczania ciężaru cząsteczkowego gazu. Dla oznaczenia ciężaru cząsteczkowego gazu uciekamy się również do prawa Grahama (patrz § 23)

$$\frac{\sqrt{D_2}}{\sqrt{D_1}} = \frac{C_1}{C_2}$$

Metoda Bunsena polega na mierzeniu szybkości wypływu badanego gazu pod ciśnieniem przez rurkę, przegrodzoną platynową blaszką z wąskim otworem w środku. Znając szybkość, z jaką wypływa powietrze pod tym samym ciśnieniem, i gęstość powietrza w stosunku do wodoru D_1 , możemy oznaczyć gęstość D_2 badanego gazu względem wodoru, albowiem stosunek szybkości

wypływu obu gazów (w tych samych warunkach) równa się stosunkowi szybkości ich dyfuzji

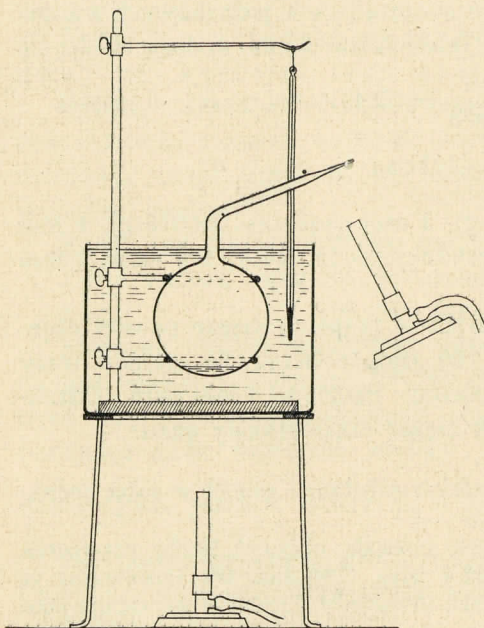
$$D_2 = D_1 \cdot \frac{C_1^2}{C_2^2}$$

Z gęstości obliczamy ciężar cząsteczkowy.

Metoda bezpośredniego ważenia nadaje się także do oznaczania ciężaru cząsteczkowego takich ciał, które, aczkolwiek stałe lub ciekłe w zwyczajnych warunkach, mogą być przez ogrzanie przemienione w parę. Zakładamy przy tym w obliczeniach, że para zachowuje się podobnie jak gaz.

Sposobem Dumas'a (patrz rys. 39) wprowadzamy do zważonego szklanego balonika pewną (dość znaczną) ilość substancji. Ogrzewamy balonik (w odpowiedniej kąpiel) aż do chwili, gdy ze zwężonego wylotu przestanie się wydobywać zarówno powietrze, jak i para. Chwila ta nastąpi wtedy, gdy

w baloniku będzie się znajdować jedynie para badanej substancji. Notujemy temperaturę kąpeli i panujące ciśnienie, a jednocześnie zatapiamy zwężony wylot naczynia. Po obtarciu i ostudzeniu balonika ważymy go. Objętość balonika mierzymy odłamując zatopiony koniec szyjki pod wodą. Woda wypełnia naczynie. Ważymy balonik napełniony wodą. Różnica ciężaru naczynia napełnionego wodą i próżnego da nam ciężar wody. Znając ciężar wody obliczamy jej objętość, czyli objętość naczynia wypełnionego parą substancji w danych warunkach. Możemy obliczyć jej objętość w warunkach normalnych.



Rys. 39.

Jeżeli odejmiemy ciężar balonika (z powietrzem) od ciężaru zatopionego balonika z substancją, to otrzymamy ciężar tej substancji.

Ponieważ balonik ważyliśmy w powietrzu, substancja nasza + balonik straciły na wadze tyle, ile waży wyparte przez balonik powietrze. Obliczamy tę wartość (pamiętając, że 1 cm³ powietrza waży w 0° i 760 mm 0,001293 g) i dodajemy do ciężaru substancji. Podobną poprawkę dla ciężaru wody pomijamy. Dla ciężaru samego balonika nie wprowadzamy poprawki na stratę ciężaru w powietrzu, a to dlatego, że traci on na wadze prawie dokładnie (ścianki są cienkie) tyle, ile waży znajdujące się w baloniku powietrze.

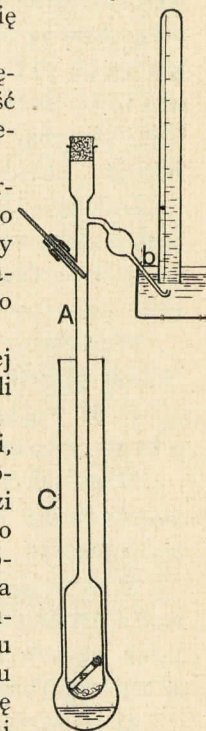
Metoda Wiktora Meyera polega na mierzeniu objętości powietrza, które zostaje wyparte przez odważoną ilość substancji, gdy to ciało ze stanu stałego lub ciekłego przechodzi całkowicie w stan pary.

Przyrząd Wiktora Meyera (patrz rys. 40) składa się z rurki A, u dołu rozszerzonej. Ta rurka posiada oprócz górnego otworu, opatrzonego w korek, dwa wyloty boczne. Pierwszy zatykamy palczką szklaną. Palczka służy do podtrzymywania ampulki z badaną substancją. Drugi wylot prowadzi do wanianki pneumatycznej.

Rurka A mieści się w szerokiej probówce C, do której nalewamy cieczy o temperaturze wrzenia wyższej, aniżeli temperatura wrzenia badanej substancji.

Doprowadzamy ciecz w naczyniu C do wrzenia. W chwili, gdy z wylotowej rurki b, której koniec zanurzyliśmy w wodzie, przestaną wydzielać się pęcherzyki powietrza (dowodzi to, że temperatura ustaliła się), wyjmujemy korek i szybko wprowadzamy odważoną ilość badanego ciała w zakorkowaną ampulkę, po czym znowu zamykamy otwór. Ampulka opiera się na palczce szklanej, szczelnie połączonej rurką kauczukową z bocznym wylotem rurki A. Po ponownym ustaleniu się temperatury doprowadzamy wylotową rurkę przyrządu pod eudiometr napełniony wodą. Pociągamy ku sobie palczkę szklaną. Ampulka spada na dno. Prężność pary substancji wysadza korek z ampulki, po czym do eudiometru przedostaje się pewna objętość powietrza, równa objętości wytworzonej pary. Znając ciężar substancji i objętość powietrza, (którą powinniśmy zredukować do warunków normalnych), oznaczamy ciężar właściwy pary badanej substancji. Z ciężaru właściwego obliczamy ciężar cząsteczkowy (M_x) substancji.

Niektóre substancje ulegają rozkładowi wcześniej, nim doprowadzimy je do temperatury wrzenia. Inne wrą zbyt wysoko, aby wymienione wyżej metody oznaczania ciężaru cząsteczkowego mogły znaleźć zastosowanie praktyczne. W rozdziale 11 (§ 116) poznamy jeszcze inne metody oznaczania M_x .



Rys. 40.

59. Badanie ciężaru atomowego pierwiastka na podstawie zasady Dulong'a i Petit'a.

W r. 1819 Dulong i Petit, badając ciepło właściwe trzynastu prostych ciał stałych, których względne ciężary atomowe zdawały się im podówczas wiarogodne, zauważyli, że ciepło właściwe maleje w miarę wzrostu ciężaru atomowego pierwiastka i że iloczyn z ciepła właściwego i ciężaru atomowego substancji prostej wahają się w wąskich granicach około pewnej liczby stałej. Doświadczenia były wykonane z bizmitem, ołowiem, złotem, platyną, cyną, srebrem, cynkiem, tellurem, miedzią, niklem, żelazem, kobaltem i siarką.

Dulong i Petit kładą nieznaczne odchylenia wartości iloczynu od liczby stałej na karb błędów doświadczenia, a wykrytą zależność uogólniają twierdząc, że: atomy wszystkich ciał prostych mają dokładnie taką samą pojemność ciepłą.

Późniejsze badania na ogół potwierdziły zasadę Dulong'a i Petit'a. Należy jednak zastrzec się:

1) że wartość rozważanego tu iloczynu, zwanego dziś krótko ciepłem atomowym, ulega zmianom w zależności od temperatury,

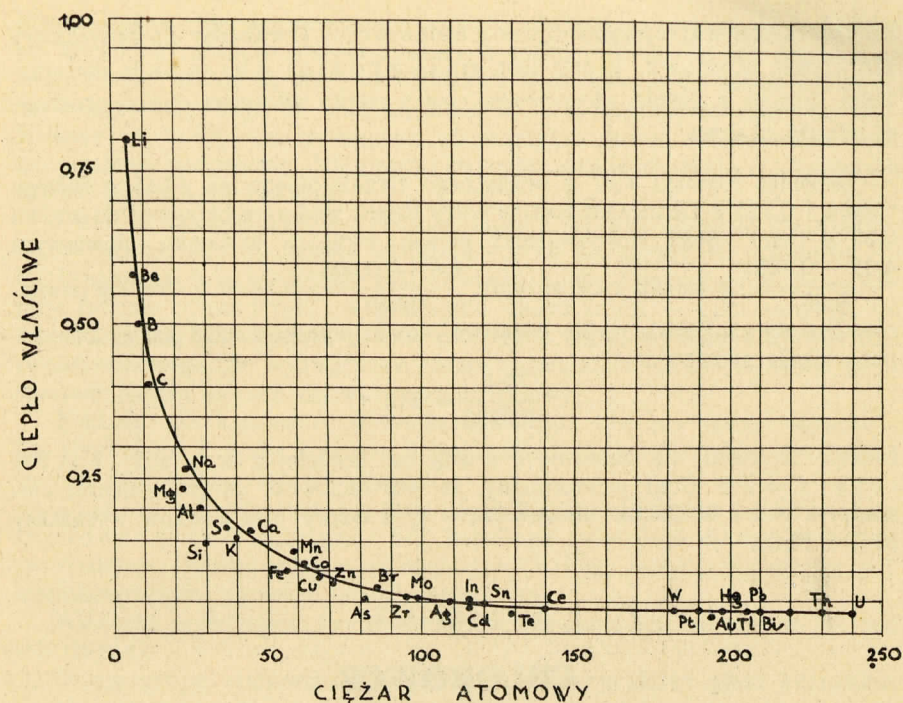
2) że odchylenia ciepła atomowego od średniej wartości 6,4, zaobserwowane dla poszczególnych pierwiastków, nie zawsze dadzą się wytłumaczyć błędem doświadczenia,

3) że w granicach temperatur pomiędzy krzepnięciem a wrzeniem wody rozbieżność wartości ciepła atomowego jest najmniejsza; wyjątek stanowią beryl, bor, węgiel i krzem, których ciepło atomowe w tych warunkach znacznie odbiega od liczby 6,4.

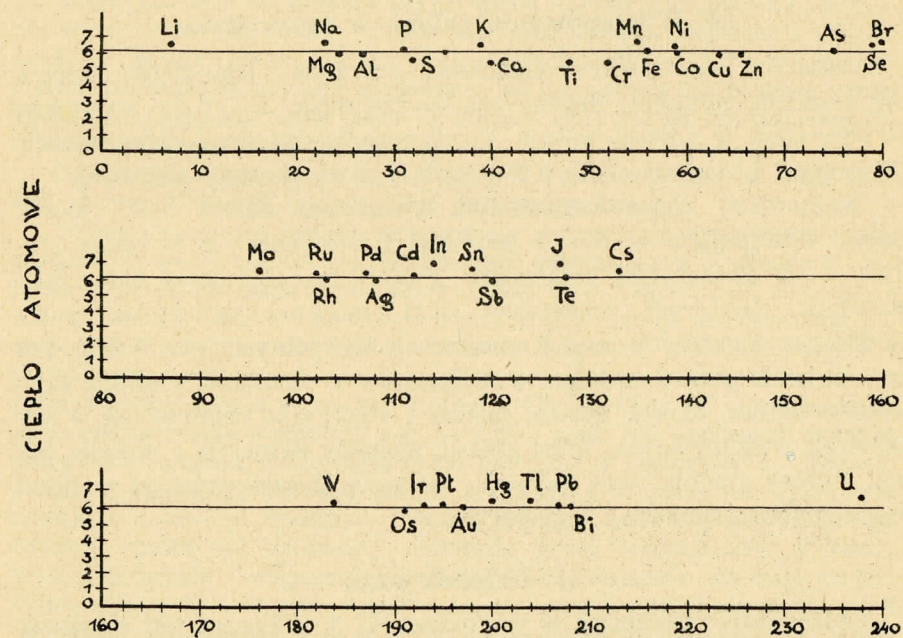
4) że wreszcie zasada Dulong'a i Petit'a ma zastosowanie jedynie do ciał stałych.

Rys. 41 wyobraża zależność, która łączy ciepło właściwe pierwiastka z jego ciężarem atomowym, a rys. 42 zależność, jaka łączy ciepło atomowe z ciężarem atomowym.

Gdybyśmy się posługiwali jedynie zasadą Dulong'a i Petit'a, nie moglibyśmy nigdy oznaczyć ściśle ciężaru atomowego pierwiastka. Wszakże zasada ta oddała niejednokrotnie wielkie usługi w innym sensie. Oznaczenie równoważnika chemicznego pierwiastka należy do doświadczeń dokładnych. Ale ciężar atomowy, będąc iloczynem równoważnika chemicznego i wartościowości, może mieć kilka wartości, zależnie od tego, jaką wartościowość przypisujemy atomowi badanego pierwiastka (wartościowość wyraża się zawsze liczbą całkowitą). Zasada Dulong'a i Petit'a, dając przybliżoną wartość ciężaru atomowego, pomogła niejednokrotnie w dokonaniu wyboru po-



Rys. 41.



Rys. 42.

między kilku wartościami ciężaru atomowego. Uważamy za prawdziwy ten ciężar atomowy, który jest najbardziej zbliżony do wartości ilorazu z ciepła atomowego przez ciepło właściwe ciała prostego w stanie stałym.

Berzelius rozłożył 4,87 g brunatnego tlenku ołowiu na 4,545 g żółtego tlenku i 0,325 g tlenu. Odtleniając żółty tlenek wodorem otrzymał on znowu 0,33 g tlenu. Stąd równoważniki ołowiu wynoszą w tlenku ołowiatym $\frac{4,87 - 0,655}{0,33} \cdot 8 = 102$ i ołowiuwym $\frac{4,87 - 0,655}{0,655} \cdot 8 = 51,5$. Według pomiarów Dulong'a i Petit'a ciepło właściwe ołowiu wynosi 0,0293 kal/g. Znajdujemy ciężar atomowy

$$\frac{6,4}{0,0293} = 218.$$

Liczba ta różni się zaledwie o 6% od średniej z liczb $102 \cdot 2 = 204$ i $51,5 \cdot 4 = 206$. Stąd wnioskujemy, że wartościowość ołowiu w tlenku ołowiatym = 2 i w tlenku ołowiuwym = 4, a wzory obu tlenków wyrażamy PbO i PbO_2 .

Rozdział 7.

CHLOROWCE.

CHLOR.

60. Występowanie chloru w przyrodzie.

Chlor jest pierwiastkiem chemicznie czynnym. Jego ciepło łączenia się z sodem, potasem, tlenem jest bardzo duże. Chlor nie występuje w przyrodzie w postaci wolnej. Co do rozpowszechnienia chlor zajmuje 13 miejsce i stanowi około 0,2% ogólnej masy skorupy ziemskiej.

Najbardziej rozpowszechnionym związkiem chloru jest chlorek sodu, występujący w wodzie morskiej i oceanicznej i w stanie stałym — w złożach soli kamiennej. Poza tym znajdujemy chlor jako składnik niektórych minerałów skał magmatycznych (patrz § 234); w niektórych innych minerałach złóż solnych (por. § 235), jak np. chlorek potasu sylwin; w połączeniu z metalami ciężkimi jako chlorek srebra, ołowiu, żelaza, miedzi i rtęci; jako chlorowodór w wyziewach wulkanicznych, które zresztą niekiedy zawierają i chlorki, jak np. chlorek amonu, czyli salmiak; wreszcie chlorki wchodzi w skład organizmów roślinnych i zwierzęcych.

61. Chlorek sodu.

Obficie rozpowszechniona w przyrodzie sól kuchenna jest chlorkiem sodu. Z soli kuchennej w organizmie ludzkim i zwierzęcym wytwarza się kwas solny, który obecny jest w soku żołądkowym w ilości około 0,1% i od-

grywa ważną rolę w procesach trawienia. Zwierzęta trawożerne pobierają sól kuchenną razem z sokami zjadanych roślin. To źródło soli nie zawsze bywa obfite; znane są przypadki dalekich wędrówek, które dzięki zwierzęta trawożerne odbywają do słonych źródeł w celu zaspokojenia potrzeby soli. Musimy też domowym zwierzętom trawożernym dawać sól kuchenną jako uzupełnienie pożywienia. Mięsożerne zwierzęta dzikie znajdują sól kuchenną w krwi pożeranych zwierząt.

Człowiek dorosły spożywa rocznie około 7 kg soli. Roczne zapotrzebowanie ogólne soli kuchennej obliczają 8,2 kg na głowę. W przemyśle sól kuchenna znajduje wielorakie zastosowanie, a więc: jako środek konserwujący (solenie mięsa i ryb); w przemyśle chemicznym — jako surowiec do fabrykacji soli sodowych a przede wszystkim sody, do fabrykacji wodorotlenku sodowego, do wytwarzania chloru i pochodnych chlorowych; w garniarstwie używa się soli do wytwarzania polewy.

Pokłady soli kamiennej stanowią dla kraju pokaźne źródło bogactwa. Na terytorium Europy kopalnie Stassfurckie w Saksonii i polskie kopalnie w Wieliczce należą do największych.

Złoża soli w Polsce stanowią dwie odrębne grupy. Pierwsza — to trzeciorzędowe¹ złoża Podkarpacia. Sól kamienna występuje tu na zachodzie (w Wieliczce, Bochni) sama, a na wschodzie (Kałusz, Hołyń, Stebnik w woj. stanisławowskim) razem z solami potasowymi.

Wieliczka przed wojną światową dostarczała około 300, obecnie do 700 ton soli dziennie.

Drugą grupę stanowią znacznie starsze permskie¹ złoża kujawskie, sięgające szerokim pasem od Szubina w woj. poznańskim w stronę Torunia (Inowrocław, Ciechocinek), a stamtąd ku południowi aż do okolicy Łęczycy. Sól złóż kujawskich nie znajduje się już wśród starych skał, gdzie się pierwotnie wytworzyła, lecz została, dzięki swej plastyczności, wepchnięta między osady młodsze. Wody, krążące w głębi, rozpuszczają sól i tworzą solanki, a jeżeli pochodzą ze znacznej głębokości, jak np. cieplica ciechocińska (około 1300 m), dają solankę ciepłą (35,5° C). Związki chloru są bardzo rozpowszechnionymi składnikami wód mineralnych.

Ogólna produkcja wszystkich kopalń w Polsce wyniosła w roku 1929 569, w roku 1935 515, w roku 1936 467 tysięcy ton soli.

Sól nie oczyszczona posiada zastosowanie w przemyśle chemicznym i jako pokarm dla bydła. Proces oczyszczania soli odbywa się w warzelniach. Nie tylko kopalnie, ale także źródła słone (Inowrocław, Ciechocinek) dostarczają soli kuchennej. Gdy w kopalniach otrzymanie stężonego roztworu nie nasuwa trudności, przy eksploatacji niektórych solanek, celem stężenia wypompowanego roztworu bez użycia paliwa przepuszczają roztwór na wietrze przez warstwę chrustu w tężniach (tężnie w Ciechocinku). Na chruscie osiada mało rozpuszczalna domieszka soli — gips i część soli kuchennej. Solankę przepuszczoną przez tężnie odparowują następnie w ogrzewanych panwiach, z których wybierają sól, tak zwaną warzonkę w miarę jak wykrystalizowuje z roztworu. Pozostały roztwór stężony, czyli ług pokrystaliczny, zawiera, oprócz soli kuchennej, domieszki lepiej rozpuszczalne, a mianowicie sole potasu i magnezu. Sole magnezowe posiadają własność pochłaniania wilgoci z powietrza i rozpylania się, przez co stanowią niepożądaną domieszkę soli stołowej. Ług pokrystaliczny, dzięki zawartości soli kuchennej

¹ Oznacza to wiek złoża. O wieku geologicznym będzie mowa w § 238.

i innych soli na przykład bromków i jodków, posiada własności lecznicze (bywa dodawany do kąpiel).

Chlorek sodu stanowi główną część soli rozpuszczonych w wodzie morskiej. Ogólna zawartość soli w różnych morzach waha się w szerokich granicach. Bałtyk u wybrzeża polskiego zawiera około 1% suchej pozostałości. Morze Śródziemne zawiera 3,37% substancji stałej (podobnie oceany 3,3 do 3,7%). W tym

chlorku sodu	77,0%
chlorku potasu	2,5%
chlorku magnezu	8,8%
siarczanu wapnia	2,8%
siarczanu magnezu	8,3%
węglanu magnezu (wapnia). . .	0,1%
bromku sodu i magnezu łącznie. .	0,5%

Średni skład pierwiastkowy wody morskiej przedstawia się według Clarka następująco:

tlenu	85,79%
wodoru	10,67%
chloru.	2,07%
sodu	1,14%
co razem stanowi	99,67% reszta zaś

przypada na mniej rozpowszechnione pierwiastki.

W skałach magmatycznych średnia zawartość chloru jest mała — 0,063%, w wapieniach 0,02%, w łupkach i piaskowcach znajdujemy zaledwie jego ślady.

Obliczono, że rzeki przynoszą rocznie do oceanów 155 350 000 ton chloru i 258 375 000 ton sodu. Inne związki, przynoszone przez rzeki, na przykład węglany ulegają przy tym dość łatwo rozkładowi, natomiast chlorki są substancjami bardzo trwałymi, co tłumaczy nam zarówno obecność soli w wodzie morskiej, jak i tworzenie się złóż solnych. Za pierwotne źródło soli musimy uważać wspomniane już krzemiany skał magmatycznych. Przez ich rozkład powstają chlorki, wymywane przez wody i unoszone do oceanów lub jezior zamkniętych.

Prawdopodobnie jednak woda oceanów zawiera oprócz chloru, przynieszonego przez rzeki, również i chlor, pochodzący z podmorskich wybuchów wulkanicznych.

Kraje, nie posiadające kopalni soli kamiennej ani słonych źródeł, otrzymują sól kuchenną z wody morskiej. W klimacie suchym i ciepłym (wybrzeże Morza Śródziemnego) odparowują sól w sztucznie utworzonych sadzawkach. W krajach północnych (wybrzeże Morza Białego) wymrażają sól; pierwsze kryształy zamarzającej wody morskiej stanowią prawie czysty lód; po oddzieleniu lodu stężony roztwór soli należy jeszcze odparować na ogniu.

Złoża solne powstały w okresach klimatu suchego dzięki procesowi odparowania, jakiemu w odciętych zatokach morskich lub w zamkniętych jeziorach słonych, bezodpływowych uległa woda w ubiegłych epokach geologicznych. W istniejących obecnie limanach widzimy podobieństwo do tych, początkowo otwartych zatok, następnie, w procesach rozwojowych skorupy ziemskiej, zagrzebanych pod nowymi utworami skalnymi.

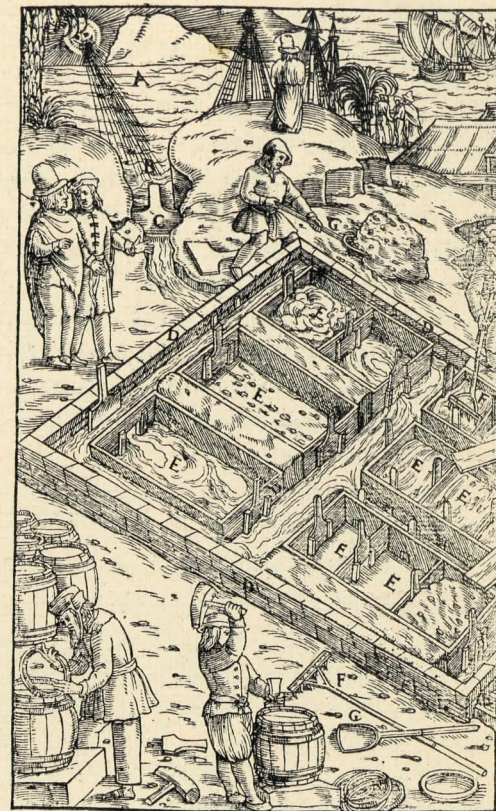
Rozpuszczalność chlorku sodu w wodzie wynosi w 15° 36 gramów

na 100 g wody. Rozpuszczalność zwiększa się bardzo powoli wraz ze wzrostem temperatury (patrz rys. 1).

Temperatura topnienia soli kuchennej równa się 801°.

Chemiczny wzór soli kuchennej NaCl opiera się na analizach Stasa. Skład pierwiastkowy soli kuchennej wynosi w procentach 60,61 chloru i 39,39 sodu. Jeżeli te liczby podzielimy odpowiednio przez ciężar atomowy chloru 35,45 i sodu 23, otrzymamy stosunek liczby atomów chloru w cząsteczce do liczby atomów sodu 1,71 : 1,71 czyli 1 : 1. Stąd wzór chlorku sodu wypada (NaCl)_n. Nernst zbadał, że gęstość pary chlorku sodu w temperaturze 2000° odpowiada wzorowi NaCl (n = 1).

Chlorek sodu krystalizuje w postaci bezbarwnych sześciątów (zabarwione okazy zawierają domieszki). Uwięzione podczas procesu krystalizacji soli drobne kropelki macierzystego roztworu rozsadzają podczas ogrzewania masę kryształu. Pękanie kryształów powoduje charakterystyczny trzask.



Otrzymywanie soli z wody morskiej w XVI wieku. Rysunek zapożyczony z książki: Opera di Giorgio Agricola de l'arte de metalli (1599 r.).

62. Łupliwość soli kamiennej i innych minerałów.

Na naturalnych kryształach soli kamiennej możemy łatwo zaobserwować pewną jej charakterystyczną własność, zwaną łupliwością. Polega ona na tym, że jeżeli będziemy kryształy takie rozbijali młotkiem lub jeżeli upuścimy na ziemię okaz soli krystalicznej, np. jakąś pamiątkę z Wieliczki, to sól pęknie nie według nieprawidłowych krzywych powierzchni, jak np. szkło, lecz powstałe powierzchnie będą stałe prostopadłymi do siebie płaszczyznami. Możemy w ten sposób otrzymać łatwo zupełnie prawidłowy sześciąt. Czasem wprawdzie te płaszczyzny nie są gładkie i raczej składają się ze schodkowato ułożonych fragmentów, ale i wtedy możemy zauważyć, nachylając odpowiednio powierzchnię pod światło, że te fragmenty są do siebie

równoległe. Łupliwość jest właściwa wielu kryształom naturalnym i sztucznym, choć jedne posiadają ją w większym, inne w mniejszym stopniu, są wreszcie takie, na których prawidłowej łupliwości nie wykryto zupełnie. Powierzchnie rozbitego kwarcu np. do złudzenia przypominają szkło. Widzimy stąd, że nie każde ciało krystaliczne łupie się prawidłowo. Natomiast, na odwrót, każde ciało łupiące się prawidłowo, jest ciałem krystalicznym, tj. posiada prawidłowy wewnętrzny układ atomów, który stanowi istotę stanu krystalicznego. Ciała niekrystaliczne, czyli bezpostaciowe, nie mające prawidłowej budowy wewnętrznej, nigdy nie wykazują łupliwości, mają natomiast tzw. przełam. Z innych minerałów krystalicznych bardziej rozpowszechnionych doskonałą łupliwością odznacza się kalcyt (węglan wapnia). Ma ją również diament, z czego korzystają szlifierze diamentów przy ich obróbce (wyrób brylantów).

63. Twardość soli kamiennej i innych minerałów.

Na tych samych kryształach lub odłupkach (odłupanych kostkach) soli kamiennej możemy zapoznać się jeszcze z inną własnością kryształów, a mianowicie z twardością. Spróbujmy zrysować gładką powierzchnię kostki szpilką; okaże się, że pozostaje wyraźna kreska. Końcami palców trzymającymi szpilkę wyczuwamy jednocześnie, że ostrze zagłębia się w sól. To samo będzie, jeżeli spróbujemy zrysować powierzchnię soli scyzorykiem, ostrzem żyłki albo ostrym narożem szkła. U. Natomiast, gdybyśmy wzięli do ręki kryształek soli i próbowali zrysować jego narożem szkiełko czy powierzchnię scyzoryka, okazałoby się, że jest to niemożliwe; sól kruszy się pod naciskiem, ale na powierzchni szkła czy metalu żadne zrysowanie nie pozostaje. U. Widzimy stąd, że sól jest miększa zarówno od szkła, jak i od żelaza. Miększa jest nawet od naszych paznokci, gdyż możemy zrysować krawędź kryształu paznokciem (gładką powierzchnię już o wiele trudniej). Jeżeli zbadamy pod tym względem dużą liczbę minerałów, to okaże się, że mają one bardzo różne stopnie twardości. Najmiększy jest talk, najtwardszy — diament. Na różnicach twardości oparte jest techniczne zastosowanie minerałów i metali: talku np. używamy jako smaru, do celów toaletowych, zasypujemy nim nowe rękawiczki, żeby wchodziły łatwiej na ręce. Diament natomiast odgrywa bardzo ważną rolę jako najtwardszy znany środek szlifierski, np. do szlifowania brylantów; używa się go również do wiercenia bardzo twardych skał (świdry diamentowe, używane przy budowie tuneli). Najczęściej stosowanym środkiem szlifierskim jest miękniejszy od diamentu szmirgiel (naturalna skała korundowa, por. § 156) lub sztucznie wyrabiany karborund (tarcze szmirglowe

i karborundowe). Hartowana stal dochodzi do bardzo wysokich stopni twardości; używa się jej do obróbki części maszyn (stal narzędziowa).

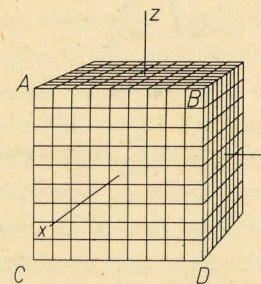
Mineralogiczna skala twardości.

- | | |
|--------------------------|----------------------|
| 1. talk | 6. skaień (ortoklaz) |
| 2. gips lub sól kamienna | 7. kwarc |
| 3. kalcyt | 8. topaz |
| 4. fluoryt | 9. korund |
| 5. apatyt | 10. diament. |

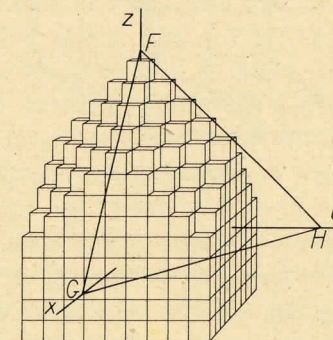
Jako drogich kamieni, z których wyrabiane bywają klejnoty, można używać tylko minerałów twardych (powyżej 7 stopnia twardości), gdyż minerały miękkie starłyby się i porysowały zbyt łatwo na powierzchni. Niektóre z nich należą jednak pod tym względem do wyjątków, np. turkus.

64. Budowa wewnętrzna kryształów.

Łupliwość soli kamiennej, czyli zdolność do rozpadania się pod uderzeniem na sześciany, stanowiła punkt wyjścia do rozważań na temat budowy wewnętrznej (struktury) kryształów. René Just Haüy (1743—1822), opat francuski, wyobrażał sobie, że rozbijając kryształy soli kamiennej na coraz to mniejsze sześciany, otrzymamy wreszcie jako najmniejszy odłupek sześcian, będący samą cząsteczką chemiczną soli kamiennej. Każdy kryształ byłby zatem złożony z wielkiej liczby takich cząsteczek równoległe ułożonych i wypełniających całkowicie przestrzeń. Gdyby zaś jeszcze wyobrazić sobie, że cząsteczki te podczas wzrostu kryształu nie zawsze narastają równomiernie na coraz to większy sześcian (rys. 43), ale że mogą też układać się warstwami jakby w piramidki, to mogłyby w ten sposób powstawać kryształy ograniczone różnymi ściankami schodkowatymi (rys. 44).



Rys. 43.

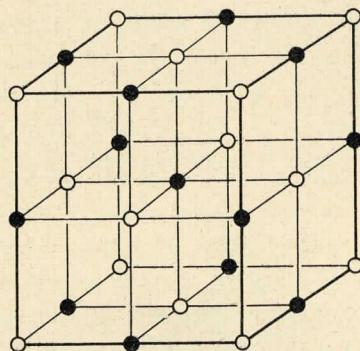


Rys. 44.

Wobec bardzo małych wymiarów cząsteczek schodki nie byłyby widoczne, a ściany kryształu wydawałyby się idealnie płaskie. Ściany płaskie są bardzo istotną cechą kryształów dobrze wykształconych a rozmieszczenie ścian na kryształach różnych substancji nie jest nigdy przypadkowe, lecz daje się ująć w ścisłe prawa krystalograficzne.

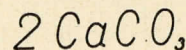
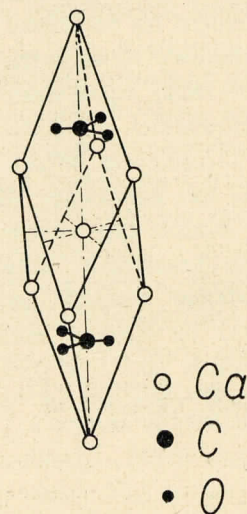
Hipoteza Haüy'ego ma obecnie znaczenie tylko historyczne. Według współczesnych poglądów prawidłowość budowy wewnętrznej kryształów polega na rytmicznym powtarzaniu się atomów w przestrzeni, na układaniu się w tzw. sieci przestrzenne. Różnica między ciałami krystalicznymi a bezpostaciowymi, jak żywica, smoła, szkło, polega właśnie na tym, że ciała bezpostaciowe składają się z bezładnie ułożonych cząsteczek. W strukturze NaCl, której mały wycinek przedstawia rys. 45, każdy atom sodu ma koło siebie w najbliższym sąsiedztwie 6 atomów chloru i, na odwrót, każdy atom chloru jest otoczony sześcioma atomami sodu. W kierunkach krawędzi sześcianu na rys. 45 leżą na przemian atomy Na i Cl.

W strukturze węgla wapnia CaCO_3 , której zasadniczą część składową stanowi jakby sześcian skośny (romboedr), leżą na przemian atomy Ca i grupy CO_3 , każda złożona z atomu węgla otoczonego trzema atomami tlenu (rys. 46).



Rys. 45.

Odległości pomiędzy środkami atomów w sieciach przestrzennych są bardzo małe; wyrażają się one w stumilionowych częściach centymetra ($\frac{1}{10^6}$ cm). W tak subtelnych układach atomów powstają zjawiska uginania się promieni Roentgena, co pozwala oznaczać te odległości i określać typy struktury ciał krystalicznych, tj. sposób rozmieszczenia atomów w sieci. Im bardziej złożona jest dana substancja krystaliczna



Rys. 46.

co do swego składu chemicznego, tym bardziej skomplikowana jest jej sieć przestrzenna.

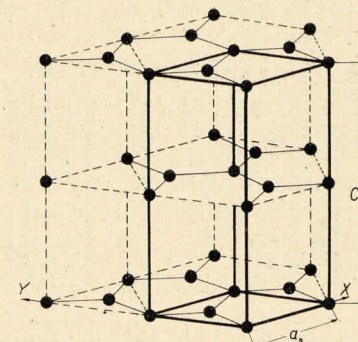
Pierwszy wpadł na pomysł użycia kryształów do ugięcia promieni Roentgena niemiecki fizyk Max Laue w r. 1912. Obecnie istnieje szereg bardzo pomysłowych metod, które prócz celów czysto naukowych mają na względzie i kwestie praktyczne, jak badanie własności metali i stopów grubo i drobnokrystalicznych, przemian, jakim one ulegają podczas obróbki do celów przemysłowych itp.

W świetle obecnych pojęć o strukturze płaskie ściany kryształów przedstawiają się nam jako zewnętrzne płaszczyzny sieci przestrzennej, a więc jako płaszczyzny usiane atomami. Łupliwość zaś tłumaczymy sobie jako odrywanie od siebie tych płaszczyzn, co szczególnie łatwo przychodzi wtedy, gdy odległości pomiędzy równoległymi płaszczyznami są wybitnie większe niż odległości między atomami, tworzącymi samą płaszczyznę.

Na przykład w graficie (por. § 170), który odznacza się doskonałą łupliwością blaszkową, atomy węgla tworzą gęstą siatkę równoległą do płaszczyzny blaszki, podczas gdy w kierunku prostopadłym do blaszek odległości między atomami są znacznie większe (rys. 47).

Rozpatrując różne możliwości układania się atomów w przestrzeni, dochodzimy do wniosku, iż może ich być bardzo wiele, zależnie od składu chemicznego substancji. Okazuje się jednak, że w rzeczywistości ciała pod względem chemicznym do siebie zupełnie niepodobne mają strukturę tego samego typu, np. NaCl i PbS.

W sieci soli kamiennej znajdujemy łatwo trzy prostopadłe do siebie kierunki, równoległe do krawędzi sześcianu, w jakich — poprzez atomy chloru — możemy połączyć ze sobą atomy sodu. Ale równie możemy łatwo wyobrazić sobie, że w innych ciałach krystalicznych wszystkie trzy kierunki takich połączeń między atomami tego samego pierwiastka mogą być względem siebie skośne albo, że dwa kąty między kierunkami są proste a trzeci skośny lub też, że wszystkie trzy kąty są proste. Biorąc tu jeszcze pod uwagę, czy w tych trzech kierunkach znajdujemy jednakowe czy różne odległości między atomami, otrzymujemy ostatecznie różne układy sieciowe i — odpowiednio do tego — różne układy krystalograficzne. Ujawnia się to również w różnych położeniach ścian na kry-

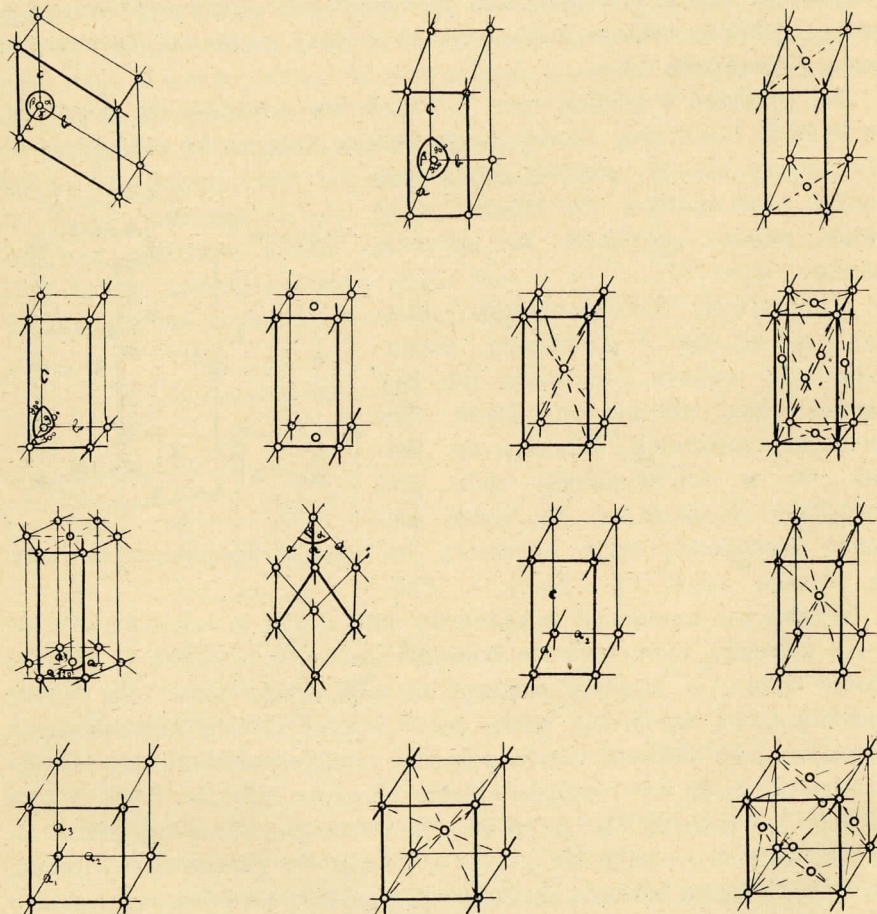


Rys. 47. Sieć przestrzenna grafitu.

sztalach i w symetrii rozmieszczenia tych ścian. Aby oznaczyć układ, do jakiego dany kryształ należy, wystarcza zwykle pomierzyć kąty między jego ścianami i rozpatrzyć sposób rozmieszczenia tych ścian.

Własnościami układów krystalograficznych, z których każdy ma odpowiednią nazwę, jak trójskośny, jednoskośny, rombowy, tetragonalny, heksagonalny, regularny, zajmuje się krystalografia geometryczna.

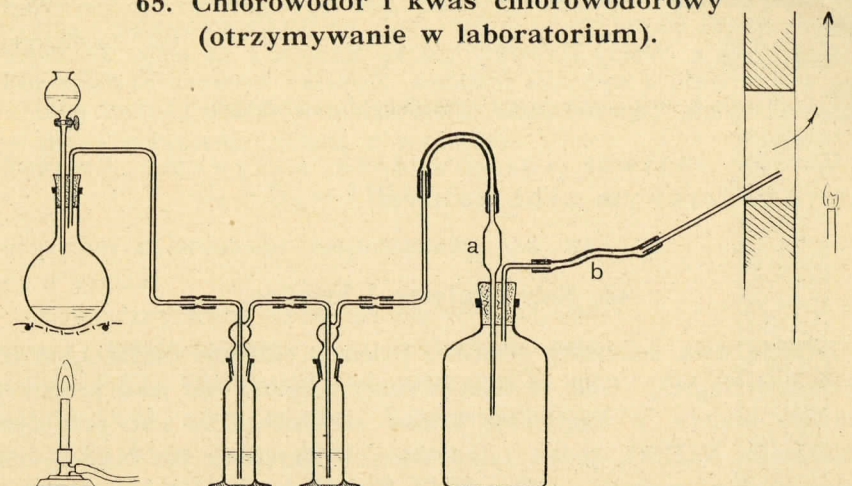
Na rys. 48 przedstawione są typy rozmieszczeń atomów w sieciach różnych układów krystalograficznych. Są to sieci najprostsze, złożone z jednakowych atomów tego samego pierwiastka. Każda zaś sieć przestrzenna związku bardziej złożonego składa się z mniejszej lub większej liczby wstawionych jedna w drugą sieci prostych, np. NaCl — z dwóch regularnych sieci sodu i chloru.



Rys. 48. Sieci przestrzenne.

Szereg (poziomy) I: sieć trójskośna i 2 sieci jednoskośne
II: sieci rombów
Szereg III: heksagonalna, romboedryczna i 2 tetragonalne
IV: sieci regularne

65. Chlorowodor i kwas chlorowodorowy (otrzymywanie w laboratorium).



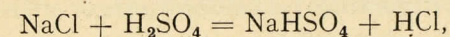
Rys. 49.

Doświadczenie 30. Otrzymywanie większych ilości chlorowodoru w laboratorium.

Zestawiamy aparaturę, jak podano na rys. 49. Na umieszczony w kolbie krystaliczny chlorek sodu puszczaemy kroplami stężony kwas siarkowy. Otrzymujemy szybki przepływ chlorowodoru przez płuczki. Celem osuszenia gazu, do płuczek nalany został stężony kwas siarkowy. Napełniamy chlorowodem suchą butelkę. Nadmiar chlorowodoru odprowadzamy do wyciągu.

Doświadczenie powinno trwać długo, ze względu na konieczność dokładnego napełnienia butli.

Rozcieńczony kwas siarkowy nie wytwarza chlorowodoru z chlorku sodu. Natomiast stężony kwas siarkowy wywołuje z chlorkiem sodu reakcję:

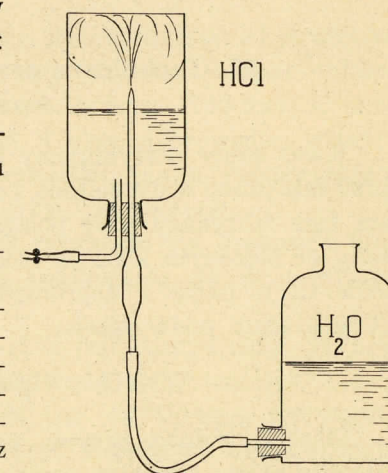


która, wobec nadmiaru kwasu siarkowego, trwa aż do wyczerpania chlorku sodu.

Doświadczenie 31. Rozpuszczalność chlorowodoru w wodzie.

Butlę, którą dokładnie napełniliśmy chlorowodem (patrz doświadczenie poprzednie), odłączamy od aparatu. Szklaną rurkę *a* (patrz rys. 49) po zamknięciu ścisnącą łączymy z flaszką Mariotte'a napełnioną wodą (rys. 50), zamykamy ścisnącą na węźle *b*.

Wodę zabarwiliśmy fiołkowym rozczy-



Rys. 50.

nem lakmusowym. Otwieramy ściskacz na węźu połączonym z rurką *a*. Unosimy flaszkę Mariotte'a, aż poziom wody we flaszcze zrówna się z górnym wylotem rurki *a*. Wtedy stawiamy flaszkę Mariotte'a na stole. Ze zwężonego wylotu rurki *a* wytryska fontanna. Zjawisko fontanny ilustruje nam dobrze olbrzymią rozpuszczalność chlorowodoru w wodzie.

Wodny roztwór chlorowodoru nazywamy kwasem chlorowodorowym albo solnym.

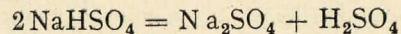
66. Sole obojętne i kwaśne.

Istnieją dwa siarczany sodowe: jeden o składzie NaHSO_4 , drugi o składzie Na_2SO_4 . Obie te sole możemy rozpatrywać jako produkty zamiany wodoru w cząsteczce kwasu siarkowego na sód, przy tym w siarczanie NaHSO_4 jeden tylko atom, w siarczanie zaś Na_2SO_4 oba atomy wodoru zastąpiły atomy sodu. Kwasy, zawierające w cząsteczce więcej niż jeden atom wodoru, nazywamy kwasami wielozasadowymi. Kwas siarkowy jest kwasem dwuzasadowym. Sole, zawierające atomy wodoru zdolne jeszcze do wymiany na metal, noszą nazwę soli kwaśnych w odróżnieniu od soli, w których skład wchodzi jedynie metal i reszta kwasowa i które nazywamy solami obojętnymi, a więc

NaHSO_4 jest to kwaśny siarczan sodu,

Na_2SO_4 „ „ obojętny siarczan sodu.

Kwaśna sól w temperaturze podwyższonej łatwo przechodzi w obojętną sól i kwas



67. Techniczne otrzymywanie i zastosowanie kwasu solnego.

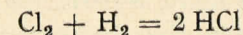
Kwas solny otrzymujemy na wielką skalę jako uboczny produkt przy fabrykacji sody metodą Leblanca (patrz rozdział 15 § 166). Pierwsza faza fabrykacji sody polega na ogrzewaniu krystalicznego chlorku sodu ze stężonym kwasem siarkowym. Otrzymywanie chlorowodoru idzie tu w parze z nagromadzeniem siarczanu sodowego obojętnego (temperatura podwyższona).



Siarczan sodowy zużywa się dalej na wyrób sody. Chlorowódor, którego obfity strumień wydziela się podczas procesu, opuszcza środo-

wisko reakcji, a wędrując nad warstwą wody, rozpuszcza się w niej i tworzy kwas solny (patrz rys. 51).

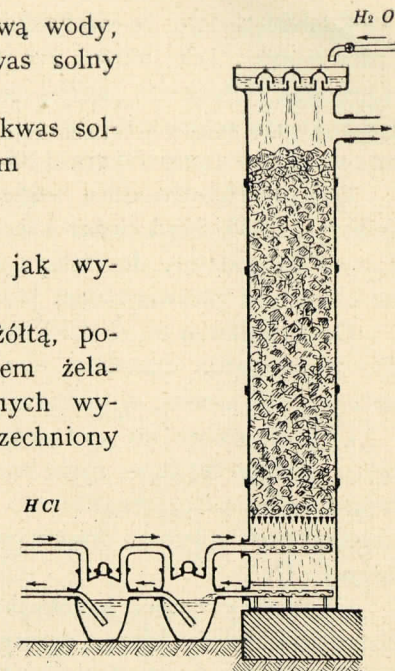
Inną metodą otrzymywać możemy kwas solny przez połączenie chloru z wodorem



przy tym chlorowódor rozpuszczamy jak wyżej w wodzie.

Techniczny kwas solny ma barwę żółtą, ponieważ zanieczyszczony jest chlorkiem żelazowym FeCl_3 . Dla potrzeb laboratoryjnych wyrabiają kwas solny czysty. Rozpowszechniony w handlu kwas solny czysty, posiadający ciężar właściwy 1,19, jest 37,23 procentowym roztworem wodnym chlorowodoru.

Kwasu solnego używa się do wyrobu chloru; HCl znajduje również zastosowanie w fabrykacji barwników i stanowi niezbędny odczynnik w każdym laboratorium chemicznym.



Rys. 51. Schemat aparatury laboratoryjnej, służącej do wyrobu kwasu solnego.

68. Własności chlorowodoru, kwasu solnego i chlorków.

Chlorowódor jest gazem bezbarwnym o ostrej woni, silnie drażniącym błony śluzowe, niepalnym.

Jest on 18,23 razy cięższy od wodoru, zatem cięższy od powietrza (patrz wódór). Ciśnienie 40 atmosfer wystarcza, aby skroplić chlorowódor w temperaturze 10° . Ciekły chlorowódor wrze (760 mm) w temperaturze -85° , zestala się w $-111,9^\circ$. Ciekły chlorowódor, w przeciwieństwie do kwasu solnego, nie przewodzi prądu elektrycznego, ani też nie czerwieni niebieskiego papierka lakmusowego.

Dymienie HCl w powietrzu polega na tworzeniu się drobnych kropelek kwasu solnego z chlorowodoru i znajdującej się w powietrzu pary wodnej.

Rozpuszczalność chlorowodoru w wodzie jest bardzo duża. Wynosi ona w 0° 525 objętości gazu na 1 objętość wody, w 15° zmniejsza się do 454 objętości. Nasycony w 15° roztwór jest 42,7%-wym roztworem chlorowodoru. Stężony kwas solny, tracąc cząsteczki chlorowodoru, dymi w nie osuszonym powietrzu.

Zdawałoby się, że destylując stężony kwas solny, można usunąć chlorowódor. Tak jednak nie jest. Gdy temperatura podniesie się do 110° , destyluje kwas 20,2%-owy bez dalszej zmiany stężenia. Destylacja kwasu rozcieńczonego zaczyna się od utraty części wody, aż się znowu ustali temperatura 110° i stężenie 20,2%.

Gęstość chlorowodoru względem wodoru wynosi, jak wskazują pomiary, 18,235. Stąd ciężar cząsteczkowy chlorowodoru wypada 36,47. Łatwo dochodzimy do ciężaru atomowego chloru i sodu, jeśli zważymy, że chlor jest pierwiastkiem jednowartościowym.

Odczynnikami na chlorki rozpuszczalne są rozpuszczalne sole srebra. Do wykrywania chlorków w roztworze stosujemy najbardziej rozpuszczalną sól srebra, a mianowicie azotan srebrowy. U.

Chlorek srebra nie jest jedyną solą srebrową, źle rozpuszczającą się w wodzie. Są inne, mało rozpuszczalne w wodzie sole srebrne, np. węglan, fosforan; wszakże te, w odróżnieniu od chlorku srebra, przechodzą pod wpływem kwasu azotowego w rozpuszczalny azotan srebrowy. U.

Gdybyśmy badali na obecność chlorków nieznany roztwór, moglibyśmy omylić się, biorąc, dajmy na to, węglan za chlorek. Zapobiegamy temu zakwaszając badany roztwór kwasem azotowym.

Chlorki srebrowy AgCl , rtęciawy HgCl i ołowiawy PbCl_2 są mało rozpuszczalne w wodzie. Z tych trzech AgCl najgorzej rozpuszcza się w wodzie, PbCl_2 najlepiej. Chlorki innych metali rozpuszczają się dobrze. Możemy, dolewając kwasu solnego do badanego roztworu, oddzielić chlorki srebra, rtęci i ołowiu (w razie ich obecności) od soli innych metali. U.

69. Chlor jako ciało proste Cl_2 .

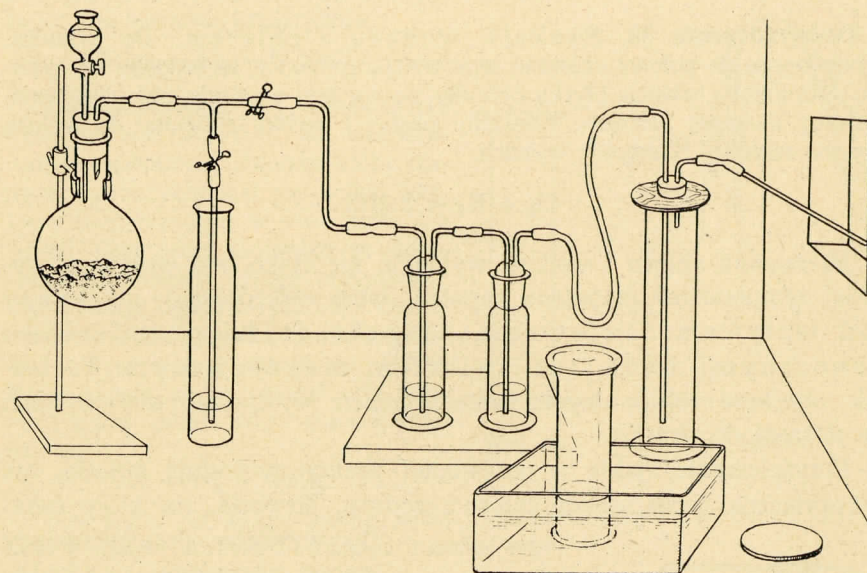
W przyrodzie chlor występuje w postaci chlorków bądź prostych: sól kamienna NaCl , sylwin KCl , salmiak NH_4Cl , kerargiry AgCl , bądź złożonych, np. $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — karnalit i in. Minerale te stanowią osobną klasę w systematyce mineralogicznej pod nazwą solowców. Do solowców zaliczamy również związki metali z bromem, jodem i fluorem; o tych związkach będzie mowa poniżej. Sól kamienna, sylwin i karnalit są bardzo ważnymi minerałami złóż solnych, w których prócz nich występuje cały szereg innych związków sodu, potasu i magnezu pod postacią chlorków i siarczanów bezwodnych i uwodnionych. Wobec tego skład złóż solnych, a zwłaszcza złóż soli potasowych bywa niekiedy bardzo złożony.

Wśród chlorków metali ciężkich napotykamy związki ołowiu, mie-

dzi, rtęci, żelaza. Niektóre związki tych metali zawierają oprócz chloru tlen lub dwutlenek węgla.

Rozpatrywaliśmy dotąd chlor w tej postaci, w jakiej występuje w świecie mineralnym (chlorki metali), a po części w zwierzęcym (NaCl , HCl), zatem jako pierwiastek związany z innymi pierwiastkami.

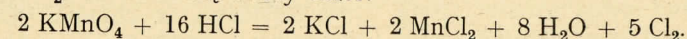
Dopiero z chlorków możemy otrzymać w drodze reakcji chemicznej chlor jako substancję prostą Cl_2 .



Rys. 52.

Doświadczenie 32. Otrzymywanie chloru w laboratorium. Ustawiamy w oszklonej szafie wyciągowej aparat, wyobrażony na rys. 52. Jako materiał do otrzymywania chloru służy nam stężony kwas chlorowodorowy, jako substancja utleniająca — nadmanganian potasowy. Wsypujemy do kolby nadmanganian, napełniamy wkraplacz kwasem solnym. Do płuczek nalewamy stężonego kwasu siarkowego, celem osuszenia otrzymywanego chloru.

Nadmanganian potasu (KMnO_4) jest związkiem, który, jak już wiemy (§ 12), łatwo oddaje tlen — działa utleniająco. Pod wpływem kwasu solnego cząsteczka nadmanganianu ulega całkowitemu rozkładowi. Z tlenu, oddanego przez nadmanganian, i z wodoru, zawartego w HCl , tworzy się woda. Część chloru łączy się z potasem i manganem w chlorki KCl i MnCl_2 . Pozostała część tworzy cząsteczki Cl_2 . Te stanowią wolny chlor.

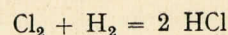


Puszczamy kwas chlorowodorowy po kropli na nadmanganian potasowy. Strumień chloru możemy przy pomocy rurki T, nakładając odpowiedni

ściskacz, kierować bądź do płuczek i dalej ku wylotowi, bądź do słoja ze stężonym ługiem sodowym. Chlor jest gazem dobrze rozpuszczającym się w wodzie. Dlatego zbieramy go albo w cylindrach otwartych, wypierając nim powietrze (od powietrza jest cięższy), albo nad ciepłym roztworem soli kuchennej; taki roztwór gorzej rozpuszcza chlor aniżeli woda, albowiem: 1) rozpuszczalność gazu jest mniejsza w wyższej temperaturze, 2) chlorek sodu rozpuszczony w wodzie zmniejsza rozpuszczalność chloru.

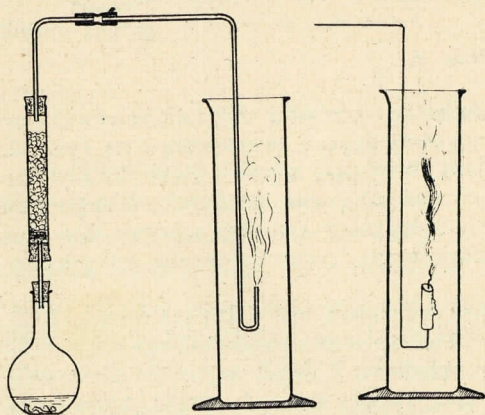
Napełniamy suchym chlorem (metodą wypierania powietrza) 6 średnich cylindrów i 1 kolbę. Jeden mały cylinder napełniamy chlorem nad ciepłym roztworem soli, ale tylko do połowy.

Doświadczenie 33. Reakcja wodoru z chlorem. Do cylindra, napełnionego do połowy chlorem, wprowadzamy wodór, aż wypełni się cylinder. Zamknięty szklaną płytką cylinder po wyjęciu z wanny pneumatycznej owijamy mokrym płótnem. Zsuwamy płytkę i szybko zbliżamy do wylotu płonącą zapalkę. Następuje wybuch.



Mieszanina chloru i wodoru wybucha nie tylko pod wpływem wysokiej temperatury (zapalona zapalka, iskra elektryczna), ale także pod wpływem oświetlenia bezpośrednimi promieniami słonecznymi bądź też światłem magnetycznym. Tu jednak obecność minimalnych zanieczyszczeń wystarcza, aby wybuch nie doszedł do skutku.

Przyspieszenie, jakie w omawianej reakcji powoduje światło, nie jest wyłączną cechą reakcji chloru i wodoru. Reakcje, na które światło wywiera przyspieszający wpływ, nazywamy reakcjami fotochemicznymi.



Rys. 53.

Rys. 54.

Doświadczenie 34. Płomień wodoru w atmosferze chloru (pod wyciągiem). Do kolbki nasypujemy cynku i nalewamy kwasu siarkowego. Dołączamy do niej rurkę z bezwodnym chlorkiem wapnia, zaopatrzoną w rurkę wylotową (patrz rys. 53).

Sprawdzamy, czy wodór nie zawiera powietrza (§ 24). Zapalamy wodór u wylotu rurki. Wprowadzamy rurkę do cylindra z chlorem. Obserwujemy

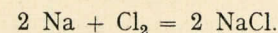
wygląd płomienia i dymienie chlorowodoru (mgła kwasu solnego).

Doświadczenie mogliśmy odwrócić spalając chlor w wodorze (porównaj doświadczenie 20).

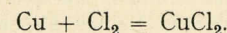
Doświadczenie 35. Płomień parafinowej świecy w chlorze (pod wyciągiem). Wprowadzamy zwolna do cylindra z chlorem osadzoną na drucie i zapaloną świeczkę parafinową. Świeczka pali się mocno kopcąc (rys. 54).

Węglowodory, znajdujące się w płomieniu, ulegają pod wpływem chloru rozkładowi, chlor łączy się z wodorem i powstaje wolny węgiel.

Doświadczenie 36. Działanie chloru na sól. Do cylindra z chlorem wrzucamy parę świeżo odkrajanych kawałków sodu. Zamykamy cylinder płytką (rys. 55). Po kilkunastu minutach oglądamy przez lupę leżące na dnie cylindra kawałki sodu. Okryte są one warstwą kryształków.

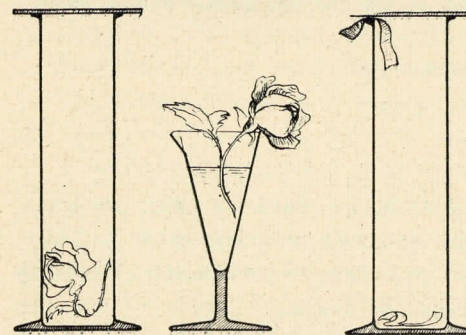


Doświadczenie 37. Działanie chloru na miedź. Po odkorkowaniu napełnionej chlorem kolby zamykamy natychmiast jej wylot korkiem zaopatrzonym w dwie rurki. Do jednej dołączymy ampulkę ze sproszkowaną miedzią, drugą pozostawiamy otwartą (patrz rys. 56). Ogrzewamy z lekka ampulkę z miedzią, po czym wysypujemy miedź do kolby. Miedź zapala się w chlorze. Na ścianach kolby osiada żółty chlorek miedziowy.



Nalewamy do kolby trochę wody. Roztwór przybiera barwę niebieską wodnego roztworu chlorku miedziowego.

Doświadczenie 38. Odbarwianie kwiatu chlorem. Wrzucamy do cylindra z chlorem jeden kwiat (czerwoną różę, goździk, prymulkę), pozostawiając dla porównania podobny drugi w kieliszku z wodą (rys. 57). Po paru minutach rzucony do cylindra kwiat poczyni tracić barwę. Chlor niszczy barwnik przy współdziałaniu zawartej w tkankach wody.



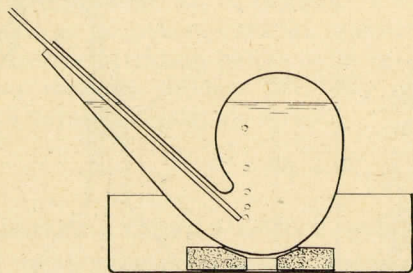
Rys. 57.

Rys. 58.

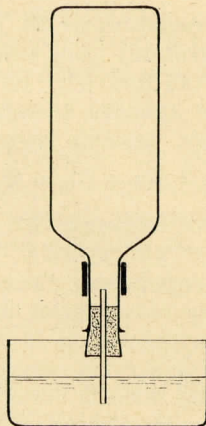
Doświadczenie 39. Bielenie perkalu. Wyjmujemy z eksikatora dwa skrawki kolorowego perkalu. Jeden z nich zwilżamy wodą i po lekkim osuszeniu bibułą wrzucamy do cylindra z chlorem. Drugi, suchy zawieszamy u wylotu cylindra, po czym szybko zamykamy otwór płytką (rys. 58). Wilgotny skrawek szybko odbarwia się, zaś barwa suchego nie ulega widocznej zmianie.

Celem sporządzenia wody chlorowej wprowadzamy chlor z aparatu, użytego w doświadczeniu 32, do wielkiej retorty, napełnionej destylowaną wodą i ustawionej, jak wskazano na rys. 59. Robimy to pod wyciągiem.

Po paru godzinach przelewamy gotową wodę chlorową do butelki. Butelkę będziemy przechowywali w ciemnym pomieszczeniu.



Rys. 59.

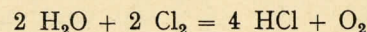


Rys. 60.

Doświadczenie 40. Wlewamy pod wyciągiem nasycony wodny roztwór chloru do wysokiej butelki, tak aby nie pozostawić w naczyniu ani odrobiny powietrza. Zamykamy butelkę korkiem osadzonym na rurce. Przewracamy butelkę i wprowadzamy otwór rurki pod wodę (patrz rys. 60).

Wystawiamy na okno butelkę z wodą chlorową na wpływ promieni słonecznych. Po paru tygodniach badamy zebrany w butelce gaz, poddając go próbie żarzącym się łuczywkiem w odwróconej i odkorkowanej butelce (tlen). Roztwór stracił zapach. W roztworze wykrywamy azotanem srebra obecność chlorku, lakmusem — obecność kwasu. W ten sposób stwierdzamy, że fotochemiczna reakcja

światło

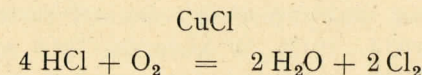


dobiegła do końca.

Wydzielanie się tlenu i przemiana wodnego roztworu chloru w kwas chlorowodorowy zachodzi (co prawda znacznie wolniej) także w świetle rozproszonym. Stąd konieczność przechowywania wody chlorowej w naczyniu z ciemnego szkła i ponadto w ciemni.

Dobór odpowiednich warunków może odwrócić rozpatrzony przed chwilą proces. Utlenianie chlorowodoru tlenem powietrza znalazło zastosowanie w przemyśle chemicznym, jako metoda otrzymywania chloru (metoda Deacona).

Mieszaninę chlorowodoru i powietrza przepuszczamy w temperaturze bliskiej 400° przez rury, wypełnione kawałkami pumeksu lub kulkami glinianymi, przepojonymi chlorkiem miedziawym (CuCl), potem wysuszonymi. Chlorek miedziawy działa tu jako katalizator przyspieszający reakcję:



Jednak większą część chloru otrzymuje się obecnie inaczej, a mianowicie metodą elektrolityczną. Roztwór chlorku sodu lub potasu poddajemy elektrolizie. Otrzymywanie chloru idzie w parze z produkcją zasad: wodorotlenku sodowego lub potasowego (patrz otrzymywanie wodorotlenku sodowego § 82) jak również wodoru.

Utlenianie kwasu solnego dwutlenkiem manganu jest najstarszym sposobem otrzymywania chloru; zastosowane było po raz pierwszy przez odkrywcę chloru, szwedzkiego uczonego Scheele'go w r. 1774.

Chlor, jak to poznaliśmy w całym szeregu doświadczeń, jest gazem żółto-zielonym (χλωρός zielony, nazwa wprowadzona przez Davy'ego), o drażniącej woni. Powonieniem możemy wyraźnie rozpoznać tak nieznaczne domieszki chloru w powietrzu, jak np. 0,0032 g chloru w 1 m³ powietrza.

Wdychanie powietrza, zawierającego 150 mg chloru na 1 metr sześcienny powietrza, wywołuje z początku kaszel, a następnie zatrucie; stężenie 2,5 g na 1 m³ jest stężeniem śmiertelnym.

Chlor jest gazem 2,49 razy cięższym od powietrza i 35,46 razy cięższym od wodoru. 1 litr chloru waży (0°, 760 mm) 3,22 g.

Ciężar cząsteczkowy chloru wynosi $2 \cdot 35,46 = 70,92$, ciężar atomowy = 35,46, ściślej 35,457.

Temperatura wrzenia (760 mm) — 34,5°, krzepnięcia — 100,5°).

Skroplony chlor jest żółtą cieczą. Kryształy chloru są także żółte.

Rozpuszczalność chloru w wodzie wynosi w 0° 4,61 objętości chloru na 1 objętość wody, w 20° 2,26 objętości chloru na 1 objętość wody.

Z wody nasyconej chlorem wykryształizowuje w temperaturze topniejącego lodu wodzian o składzie $\text{Cl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$.

Chlor energicznie łączy się z wielu prostymi substancjami tworząc chlorki (patrz dośw. 33, 36, 37). Nie łączy się z gazami szlachetnymi, ani też nie reaguje bezpośrednio z azotem, węglem, tlenem.

Znamy chlorek węgla CCl_4 , także kilka tlenków chloru, jednak te związki nie powstają w drodze bezpośredniej syntezy. Nie możemy ich otrzymać z reakcji chloru i węgla czy też chloru i tlenu, branych jako ciała proste; otrzymujemy je drogą okólną.

W przemyśle chlor bywa stosowany do bielenia różnych materiałów (patrz dośw. 39), np. miazgi drzewnej (w papiernictwie).

Chlor służy do wyrobu podchlorynów i chloranów, używany jest często w fabrykacji barwników, stanowi składnik wielu trujących materiałów bojowych.

Chlor jest gazem, który pierwszy znalazł zastosowanie w czasie wojny światowej (1914–1918). W kwietniu 1915 roku Niemcy wypuścili falę chloru na pozycje wojsk francuskich i kanadyjskich. Ilości użytego chloru były tak wielkie, że osiągnięte zostało stężenie zabójcze. Sprzymierzone wojska francusko-angielskie poniosły ogromne straty.

BROM Br.

70. Bromki w przyrodzie.

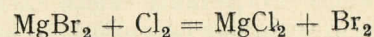
Brom nie występuje w przyrodzie w stanie wolnym. Znane są związki srebra bądź z samym bromem, bądź też z bromem, chlorem i jodem; są to nieliczne i rzadkie minerały. Bromki towarzyszą chlorkom w wodzie morskiej, jednak stężenie bromków jest dużo mniejsze: stosunek chloru do bromu i jodu ocenia się tu na 250 : 1 : 0,0015, a samą zawartość bromu — na 0,008‰.

Bromki, posiadające w porównaniu z odpowiednimi chlorkami wyższą rozpuszczalność, nagromadzają się podczas procesu odparowywania wody morskiej w ostatnich ługach pokrystalicznych. Stąd wysoka zawartość bromku magnezu w wodzie Morza Martwego. Solanki (np. w Rabce, Iwoniczu) zawierają sporo bromków. Pokłady solne w Stassfurcie zawierają około 1‰ bromku magnezu; większa część bromu, znajdującego się obecnie w handlu, pochodzi z tego właśnie źródła.

71. Brom jako ciało proste Br₂.

Dodając do stężonego roztworu bromku potasowego wody chlorowej, wywołamy zmianę barwy roztworu z bezbarwnej na czerwono-brunatną. U.

W ten to sposób Balard w r. 1826 wykrył brom w solankach w Montpellier. A i dziś w przemyśle bromowym panuje metoda działania gazowym chlorem na ostatnie ługi pokrystaliczne, bogate w bromki:



Dalszy bieg fabrykacji polega na destylacji i oczyszczaniu skroplonego bromu.

Brom jest cieczą czerwono-brunatną, cięższą od wody. Wylany na skórę powoduje ciężko gojące się rany. Para bromu posiada odrażającą woń ($\beta\epsilon\tilde{\alpha}\mu\omicron\varsigma$ = feter), działa niszcząco na błony śluzowe, jest trująca. Brom nieźle rozpuszcza się w wodzie. Roztwór bromu w wodzie nazywamy wodą bromową.

Lepiej aniżeli w wodzie rozpuszcza się brom w dwusiarczku węgla, eterze, chloroformie i alkoholu. U.

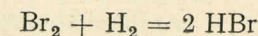
Woda bromowa, podobnie jak chlorowa, posiada własności utleniające.

Z zasadami woda bromowa reaguje podobnie jak chlorowa. Ług sodowy odbarwia wodę bromową. U.

Brom reaguje z wodorem i metalami, wszakże na ogół mniej energicznie niż chlor. Główne zastosowanie znajduje brom w fabrykacji barwników.

72. Bromowodór i bromki.

Bromowodór otrzymujemy z reakcji bromu i wodoru



albo bromu i siarkowodoru (§ 95). Bromowodór łatwo redukuje ciała zawierające tlen, nawet stosunkowo słabo utleniające, jak stężony kwas siarkowy; dlatego też nie możemy otrzymywać bromowodoru z reakcji kwasu siarkowego i bromków. U. Zresztą z własności bromowodór zupełnie przypomina chlorowodór: dymi w nie osuszonym powietrzu, bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie, w roztworze wodnym zachowuje się jak kwas bromowodorowy, a więc barwi lakmus na czerwono, reaguje z metalami (U), tlenkami metali i zasadami tworząc sole, czyli bromki metali.

Bromek sodowy ma zastosowanie w lecznictwie jako środek uspokajający.

Sole srebra strącają z roztworu bromków żółtawy osad bromku srebra. U.

Bromek srebrowy jest substancją, podobnie jak chlorek srebra, światłoczułą, z tego względu znajduje zastosowanie w przemyśle fotograficznym (patrz srebro).

JOD J.

73. Jod jako ciało proste. Występowanie jodu.

Na początku wieku dziewiętnastego wodny wyciąg z wodorostów morskich był używany, z powodu zawartości sody i siarczanu sodu, do przerobu saletry wapniowej na sodową.

W roku 1812 przemysłowiec francuski Courtois, badając ług pokrystaliczny, pozostały z wyciągu po wykrystalizowaniu sody, podział nań stężonym kwasem siarkowym i zauważył, że użyta do tego doświadczenia retorta wypełniła się parą „przepysznej barwy fioletowej”, para ta na zimnych ścianach aparatu zestaliła się w postaci błyszczących blaszek krystalicznych. W ten sposób Courtois wykrył substancję, której obecności w wyciągu wodorostów przypisywał dotkliwe uszkodzenia miedzianych stągwi, używanych do mieszania saletry wapniowej ze wspomnianym wyciągiem z wodorostów. W parę lat potem Gay Lussac ustalił, że otrzymana przez Courtois substancja jest ciałem prostym, pokrewnym chlorowi i nazwał wyodrębnione elementarne ciało jodem (*ιοειδής* = fioletowy).

Mieszkańcy wybrzeży Normandii, Bretanii, Szkocji, a także Norwegii, Japonii i Kalifornii spalają wyrzucane przez morze wodorosty dla uzyskania popiołu. Popiół tych roślin, ceniony dawniej jako źródło sody, obecnie większe ma znaczenie jako źródło soli potasowych, a przede wszystkim jodu. Nie jest on jedynym surowcem, z którego otrzymujemy jod, znajdujący się obecnie w handlu. Głównym źródłem jodu są pokłady saletry chilijskiej (patrz azotan sodowy), w których azotanowi sodu towarzyszą małe ilości jodanu sodowego NaJO_3 . Z jodanu sodowego otrzymuje się jod.

Jest rzeczą niezmiernie charakterystyczną, iż wszystkie znane minerały jodu tworzą się w najzewewnętrzniejszych warstwach skorupy ziemskiej — tam, gdzie żyją organizmy roślinne i zwierzęce. Natomiast skały magmatyczne i przeobrażone (por. § 234) zawierają jod jako domieszkę, i to w stanie ogromnego rozproszenia. Samodzielne minerały jodu są jego związkami ze srebrem, miedzią, rtęcią, wapniem, sodem, ołowiem i grupą amonową.

Sole potasowe kałuskie zawierają 8,7 miligrama jodu na 10 kilogramów kainitu.

Niewielkie ilości jodu znajdują się w wodzie morskiej. Wodorosty morskie i zwierzęta zamieszkujące morza przyswajają jod. Tran z wątroby sztokfiszki zawiera go sporo. Jod stanowi minimalny co prawda (kilka mg), ale niezbędny składnik ciała ludzkiego; znajduje się w gruczole tarczycowym.

Jod ma zastosowanie w lecznictwie, w przemyśle barwników i fotograficznym, wreszcie w laboratorium chemicznym.

Gdy do roztworu jodku potasu lub sodu dodamy kilka kropli wody chlorowej lub bromowej, roztwór nabiera brunatnej barwy wskutek tworzenia się wolnego jodu. U.

Jod, znajdujący się w handlu, często zawiera domieszki chloru

i bromu. Aby uwolnić jod od tych zanieczyszczeń, rozpuszczamy go w stężonym roztworze jodku potasowego, strącamy przez dodanie wody, suszymy i ogrzewamy. Jod paruje nie topiąc się, a na chłodnych ścianach naczynia zestala się ponownie. Dwie następujące po sobie krystalizacje: pierwsza z roztworu, druga ze stanu pary, doprowadzają jod do stanu wysokiej czystości. O substancji stałej, która pod ciśnieniem normalnym wyparowuje nie przechodząc przez stan ciekły, a ze stanu pary bezpośrednio krystalizuje, mówimy, że podlega sublimacji.

Doświadczenie 41. Sublimowanie jodu. U.

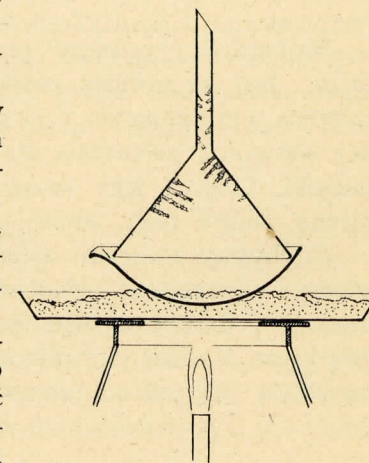
1) Jod sztucznie zanieczyszczony, na przykład dodatkiem soli kuchennej, ogrzewamy w parownicy, przykrytej szklanym lejkiem (rys. 61). Na lejku osiada jod, zaś sól kuchenna pozostaje na dnie parownicy.

Lejek z jodem zachowujemy do doświadczenia (2).

2) Jod uzyskany na lejku spłukujemy alkoholem do butelki. Sporządzona w ten sposób jodyna przyda się w apteczce laboratoryjnej jako środek dezynfekcyjny.

Nalewamy trochę jodiny do probówki. Dodajemy wody. Woda strąca osad. Rozpuszczalność jodu w wodzie jest mniejsza niż w alkoholu.

3) Część otrzymanego przed chwilą roztworu jodu w jodku potasu przelewamy do innej probówki i dolewamy niewielką ilość dwusiarczku węgla lub chloroformu. Wstrząsamy zawartość probówki. Po ponownym rozdzieleniu się cieczy obserwujemy zmianę barwy obu warstw.



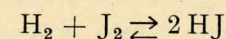
Rys. 61.

Jeżeli roztwór badany na obecność jodu wstrząśniemy z dwusiarczkiem węgla, to wykryjemy małe nawet ilości jodu po różowym, a przy większym stężeniu po fioletowym zabarwieniu dwusiarczku węgla. Dwusiarek węgla wyciąga jod z roztworu wodnego. U.

Doświadczenie 42. Do cylindra nalewamy równe objętości 1) chloroformu, 2) wody, 3) eteru, tak aby tworzyły 3 oddzielne warstwy. Wrzucamy parę kryształków jodu. Dolna warstwa zabarwia się na fioletowo, średnia pozostaje niezabarwiona, górna przybiera barwę brunatną.

Bardzo czułym odczynnikiem na obecność jodu wolnego jest słaby roztwór rozgotowanej skrobi. Ślady jodu barwią go na niebiesko. U.

Reakcja jodu z wodorem nosi cechy reakcji odwracalnej:

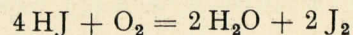


Z zasadami jod reaguje podobnie, jak to czyni brom i chlor.

74. Jodowódór, kwas jodowodorowy, jodki.

Nie możemy otrzymywać jodowodoru z jodków działaniem stężonego kwasu siarkowego. U. Jodowódór odtlenia kwas siarkowy, podobnie jak to czyni bromowódór.

Wodny roztwór jodowodoru posiada te same własności, co kwas bromowodorowy i solny. Jest jednak w porównaniu z tamtymi nietrwały. Tlen powietrza utlenia go:



Roztwór brunatnieje wskutek tworzenia się jodu. Z tej samej przyczyny brunatnieją powoli roztwory jodków, na przykład jodku potasu. Jodowódór w roztworze jest silnym środkiem odtleniającym.

Najbardziej typowym przedstawicielem rodziny chlorowców jest chlor. Jest on również pierwiastkiem najobficiej spośród wszystkich czterech występującym w przyrodzie. W wielkich złożach soli kamiennej występują połączenia innych chlorowców jako niezbyt obfite domieszki. Chlor i jego związki posiadają większe zastosowanie techniczne, aniżeli fluor, brom, jod i ich połączenia.

Gdybyśmy zechcieli, opierając się na porównaniu fizycznych własności, uszeregować chlorowce, musielibyśmy chlorowi wyznaczyć miejsce w środku szeregu, po jednej stronie stawiając fluor, po drugiej brom, a dalej jod. Fluor więcej odróżnia się od chloru niż brom od chloru lub jod od bromu.

FLUOR F.

75. Fluor nie występuje w przyrodzie w stanie wolnym. Głównymi minerałami zawierającymi fluor są: fluoryt CaF_2 , kriolit $3 \text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ (fluorek sodu i glinu) i apatyt $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$. Prócz tego wchodzi fluor w skład wielu krzemianów; zawierają go również organizmy zwierzęce a w szczególności kości i zęby zwierząt; z nich tworzą się fosforyty. Ogólna ilość fluoru, zawarta w skorupie ziemskiej, wynosi parę setnych procentu (28. miejsce). W grupie pokrewnych pierwiastków fluor stoi prawie na równi z bromem, zajmującym miejsce 25, podczas gdy chloru jest więcej (0,2%, 13. miejsce), a jodu mniej (tysięczne części procentu, miejsce 30).

76. Fluorek wapnia.

Minerał fluoryt występuje zwykle w tzw. żyłach, tj. wypełnia szczeliny skalne. Towarzyszą mu często różnego rodzaju kruszce cyny, ołowiu i srebra.

Dobrze wykształcone kryształy fluorytu miewają najczęściej kształt sześciątów, podobnie jak kryształy soli kamiennej. Inna jest natomiast łupliwość fluorytu, gdyż pod uderzeniem rozpada się on na ośmiościany regularne o ścianach trójkątnych. Twardość ma też większą od soli kamiennej (4. stopień twardości, paznokciem się nie rysuje). Odznacza się ogromną różnorodnością zabarwienia. Czysty fluorek wapnia CaF_2 jest bezbarwny, ale fluoryt rzadko kiedy bywa bezbarwny i przezroczysty, a znacznie częściej — biały, szary, żółty, zielony, czerwony, niebieski lub fioletowy. Nieraz na tym samym okazie występują różnorodne zabarwienia. Fluoryt odznacza się tym, że świeci po ogrzaniu.

Fluoryt bywa używany w metalurgii jako topnik, tj. dodatek, ułatwiający topienie mieszanin. Z odmiany bezbarwnej i przezroczystej bywają wyrabiane soczewki do silniejszych obiektywów mikroskopowych. Poza tym służy fluoryt do fabrykacji kwasu fluorowodorowego.

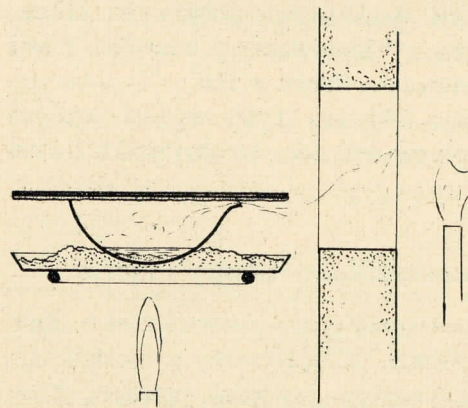
O kriolicie będzie mowa w rozdziale o glinie, o apatycie zaś w rozdziale o fosforze.

77. Fluorowódór.

Od dawna znany był chemikom fakt, że fluoryt ogrzewany z kwasem siarkowym wytwarza dymy, które mają zdolność nagryzania, trawienia szkła. Pierwszy Scheele stwierdził, że fluoryt jest solą wapniową osobliwego kwasu. Na początku wieku ubiegłego Ampère dostrzegł podobieństwo, istniejące pomiędzy kwasem fluorowodorowym a solnym.

Doświadczenie 43. Otrzymywanie i własności fluorowodoru. Jest trujący. Do ołowianej miseczki wsypujemy trochę sproszkowanego

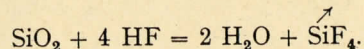
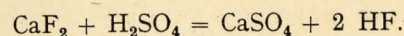
fluorku wapnia i nalewamy nieco stężonego kwasu siarkowego. Parownicę umieszczamy na siatce pod wyciągiem i przykrywamy szkiełkiem. Szkiełko jest pokryte od spodu cienką warstwą parafiny. W parafinie wyryliśmy rysunek lub napis, odsłaniając w ten sposób w miejscach wyłobionych szkło. Z lekka ogrzewamy parownicę (rys. 62). Po upływie kilku minut (spod szkła płynie ku wyciągowi pasemko mgły) usuwamy palnik i zdejmujemy płytkę. Do parownicy nasypujemy pod wyciągiem trochę piasku i nalewamy wody



Rys. 62.

(dla zatrzymania reakcji). Szkiełko spłukujemy wodą, po tym ogrzewamy z lekka celem usunięcia parafiny. Na otartej z parafiny powierzchni szkła wystąpił rysunek lub napis.

Fluorowodor poznajemy po dymieniu w nie osuszonym powietrzu i po zdolności trawienia szkła.



Fluorowodor jest cieczą bardzo lotną (wrze w 19°). Wodny roztwór fluorowodoru jest kwasem. Kwas ten przechowujemy w butelkach parafinowych, używamy go do wytrawiania napisów na szkłe, stosujemy też w analizie krzemianów.

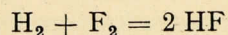
78. Fluor jako substancja prosta F₂.

Davy w r. 1813 uznaje fluor za pierwiastek. Dopiero w r. 1886, czyli w 73 lat później, Moissan wyodrębni fluor jako ciało proste.

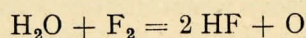
Elektroliza fluorku potasu, rozpuszczonego w ciekłym fluorowodorze, w naczyniach odpornych na działanie zarówno fluorowodoru jak fluoru, pozwoliła Moissanowi zebrać fluor nad anodą i zbadać jego własności.

Jest to gaz żółtawy, lżejszy od chloru, reagujący z tymi samymi ciałami prostymi co chlor jednak znacznie silniej od niego.

Mieszanina fluoru z wodorem wybucha w pokojowej temperaturze w ciemności.



Fluor energicznie rozkłada wodę.



Jasne jest, że metoda utleniania wodorowego połączenia, dobra, gdy chodzi o wywiązywanie chloru z chlorowodoru, zawodzi, jeżeli ją usiłujemy zastosować do otrzymywania fluoru z HF.

Ciężar atomowy fluoru oznaczono jako 19. Tyleż wynosi jego gęstość względem wodoru. Stąd wypływa wniosek, że cząsteczka fluoru jest dwuatomowa (F₂).

79. Ogólne zestawienie pierwiastków rodziny chloru.

Fluor, chlor, brom i jod wspólnie tworzą grupę pierwiastków o silnie zaznaczonym wzajemnym podobieństwie. Zapożyczamy z biologii terminu na oznaczenie bliskiego podobieństwa pomiędzy pewnymi pierwiastkami; zaliczamy je do jednej „rodziny“.

Fluor, chlor, brom i jod są to pierwiastki należące do wspólnej rodziny chlorowców.

Doświadczenie 44. Barwa chloru, bromu i jodu w stanie lotnym. Bierzymy trzy kolby litrowe. Jedną napełniliśmy chlorem i zakorkowaliśmy. Do drugiej waliśmy parę kropel bromu. Po zakorkowaniu ogrzewamy kolbę ręką. Kolba wypełnia się parą bromu. Do trzeciej wrzucamy kilka kryształków jodu i z lekka ogrzewamy kolbę na ogniu. Kolba wypełnia się parą jodu. Wszystkie trzy kolby ustawiamy na arkuszu białego papieru. Obserwujemy barwę gazów.

Do każdej kolby wlewamy po trochu wodorotlenku sodowego i po zamknięciu korkiem opłukujemy wodorotlenkiem wnętrze kolby. Następuje odbarwienie. Przyczynę odbarwienia poznamy rozpatrując tlenowe połączenia chloru.

Stopień podobieństwa pomiędzy czterema pierwiastkami rodziny chloru wystąpi wyraźnie, gdy porównamy fizyczne własności ciał prostych.

Tablica 6. Fizyczne własności chlorowców.

	Ciężar atom.	Stan skupienia	Temp. topnienia	Temp. wrzenia*	Ciężar wł. cieczy	Barwa gazu
Fluor	19	gaz	— 223°	— 188°	1,11	jasno-żółta
Chlor	35,46	gaz	— 100,5°	— 33,9°	1,57	zielono-żółta
Brom	79,92	ciecz	— 7,3°	58,7°	3,19	czerw.-brunatna
Jod	126,92	c. stałe	+ 113,7°	184,35°	5	fiolkowa

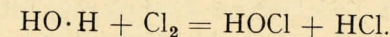
80. Tlenowe połączenia chlorowców.

W doświadczeniu 32 i 44 zastosowaliśmy ług sodowy do pochłaniania chloru. Niepotrzebny nam chlor w aparatach, cylindrach itp. usuwaliśmy wstrząsając go z ługiem sodowym. Podobnie reaguje z chlorem ług potasowy, wapno gaszone i inne zasady. Wapno gaszone, jako najtańsza zasada, nadaje się najlepiej do niszczenia chloru.

Rozważając w § 69 rozkład wody chlorowej rozpatrzyliśmy ostateczne produkty tej reakcji: kwas chlorowodorowy i tlen.

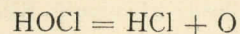
Zatrzymamy teraz naszą uwagę na pewnym produkcie przejściowym.

Pierwsza faza reakcji chloru i wody polega, według wszelkiego prawdopodobieństwa, na wymianie wodoru

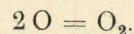


Cząsteczka wody reagując z cząsteczką chloru wymienia jeden atom wodoru na atom chloru; powstaje tlenowy kwas chloru, zwany

kwasem podchlorałym, oraz kwas chlorowodorowy. W roztworze następuje druga faza reakcji



wreszcie trzecia

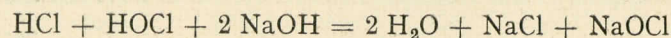


Gdy atomy tlenu znajdują w roztworze cząsteczki ciała redukującego, na przykład barwnika, wówczas zużywają się na utlenienie tych cząsteczek. Chlor suchy nie posiada własności bielących. Bielenie chlorem wilgotnym jest to właściwie bielenie atomami tlenu, które pochodzą z rozkładu cząsteczek kwasu podchlorałego.

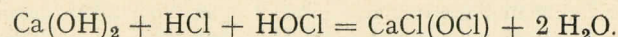
Trwalsze od kwasu podchlorałego są jego sole: podchloryny.

Mieszaninę chlorku i podchlorynu sodu (potasu) otrzymujemy przepuszczając chlor na zimno przez wodorotlenek sodowy (potasowy).

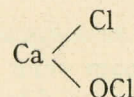
Ług sodowy zobojętnia kwas chlorowodorowy i kwas podchlorały.



Gdy przepuszczamy chlor na zimno przez mleko wapienne, otrzymujemy chlorek bielący, zwany także wapnem chlorowanym.



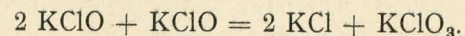
W chlorku bielącym dwuwartościowy atom wapnia Ca połączony jest z dwoma jednowartościowymi rodnikami Cl i OCl.



Bielące i dezynfekcyjne działanie podchlorynów polega na ich rozkładzie, przy czym wydziela się chlor. Pod wpływem kwasów, nawet kwasu węglowego, który jest niemal zawsze obecny w zwyczajnej wodzie, powstaje kwas solny i podchlorały. Odbarwiający własności HOCl już były rozpatrzone przed chwilą.

Zakwaszone podchloryny odbarwiają tkaniny. U.

Pod wpływem ogrzania podchloryny przechodzą w chlorany, tak więc



Z trzech cząsteczek podchlorynu dwie ulegają odtlenieniu na chlorek, jedna utlenieniu na chloran.

Berthollet pierwszy (1786–1788) otrzymał chloran potasowy, dlatego ta sól nosi jego imię (sól Berthollet'a).

Techniczna metoda otrzymywania chloranu polega na przepuszczaniu chloru przez gorący roztwór zasady.

Chlorany łatwo oddają tlen (patrz laboratoryjne otrzymywanie tlenu). W roztworze wodnym działają utleniająco (dezynfekcja gardła roztworem soli Bertholleta). Gdy mogą oddać tlen ciałom palnym, rozkładają się wybuchowo; stąd wynika ich zastosowanie w fabrykacji zapalek, ogni sztucznych i materiałów wybuchowych.

Z chloranów możemy otrzymać działaniem kwasu siarkowego kwas chlorowy, jeszcze bardziej wybuchowy niż jego sole.

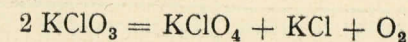
Doświadczenie 45. Wybuchowe własności kwasu chlorowego. Dokładnie mieszamy pół grama chloranu potasowego (w postaci mączki) i 175 mg sproszkowanego cukru, wstrząsając te substancje na ćwiartce glansowanego papieru. Zsypujemy mieszaninę do parownicy, którą umieszczamy na dnie zlewki. Zlewkę przykrywamy kloszem z otwartą szyjką (rys. 63).

Z pipety spuszcza ostrożnie na mieszaninę kroplę stężonego kwasu siarkowego. Spadła kropla powoduje trzask i ogień.

Z reakcji kwasu siarkowego z chloranem potasowym powstaje kwas chlorowy HClO_3 . Kwas chlorowy w zetknięciu z cukrem natychmiast rozkłada się.

W doświadczeniu wykonanym przed chwilą cukier spala się kosztem tlenu kwasu chlorowego.

Gdy ogrzejemy chloran potasowy czysty powyżej temperatury topnienia tej soli, wywiązuje się tlen, chloran zaś przechodzi w nadchloran i chlorek potasu

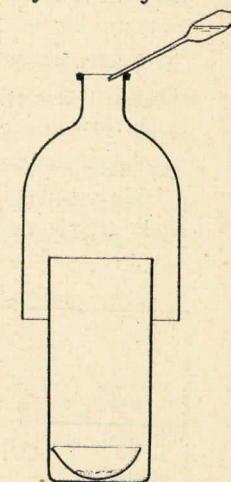


(patrz tlen, doświadczenie 13). Ostudzoną mieszaninę obu soli możemy rozdzielić, korzystając z bardzo małej rozpuszczalności nadchloranu potasowego w wodzie. Nadchlorany, chociaż zawierają więcej tlenu, trwalsze są od chloranów. Nadają się one do fabrykacji materiałów wybuchowych.

Omówiliśmy podchloryny, chlorany i nadchlorany oraz kwas podchlorały, jako substancje, posiadające zastosowanie techniczne. Nie wyczerpaliśmy jednak liczby połączeń tlenowych chloru.

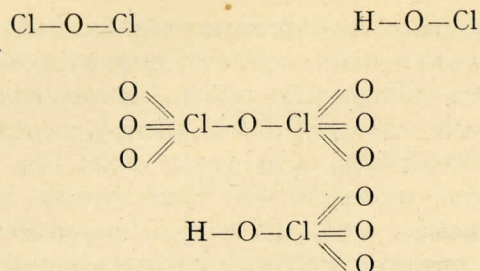
Niżej podajemy zestawienie znanych tlenków i kwasów tlenowych chloru (patrz tabl. 7).

Chlor, będąc jednowartościowy w stosunku do wodoru (HCl), posiada zmienną wartościowość względem tlenu, przy tym najniższą = 1



Rys 63.

a najwyższą = 7



Brom i jod tworzą związki tlenowe podobne do połączeń tlenowych chloru. Niezmiernie trudne do otrzymania i nietrwałe są związki tlenowe fluoru. Trwałość jodowych połączeń jest większa niż chlorowych. Zarówno kwas jodowy (ciało stałe krystaliczne) jak jego sole, jodany są dość trwałe. Najlepszym dowodem trwałości tlenowego połączenia jodu jest występowanie jodanu sodu NaJO_3 w przyrodzie.

Tablica 7. Tlenowe połączenia chloru

Tlenki			Kwasy			
Nazwa	Wzór	Własności	Nazwa	Wzór	Własności	Sole (nazwa)
Tlenek chloru	Cl_2O	temp. wrz. + 3,8°; wybuchowy; z wodą → kwas podchlorawy	HOCI	znane tylko w roztworze wodnym	ciecz	podchloryny
Dwutlenek chloru	ClO_2	temp. wrz. + 10°. wybuchowy; z wodą → kwas chłorawy	HClO_2			chloryny
Siedmiotlenek chloru	Cl_2O_7	wybuchowy; z wodą → kwas nadchlorowy	HClO_3			chloryny
			HClO_4			nadchloryny

Rozdział 8.

POTASOWCE

81. Soda i potaż.

Wodny wyciąg wodorostów morskich oraz popiół, otrzymany ze spalania tych roślin, dostarcza kilku cennych technicznie ciał. Wśród tych produktów za najcenniejszy dawniej uważana była soda, dziś sole potasowe i jod.

Popiół otrzymywany ze spalania drzew i w ogóle roślin lądowych zawiera także cenione od dawna składniki. Ługowanie popiołu drzewnego wodą dostarcza roztworu, którego pożyteczne własności w zastosowaniu do mycia znane były od niepamiętnych czasów.

Po arabsku wyraz „alkali“ oznacza popiół. Stąd wzięła początek nazwa alkali, dawana ciałom, które posiadają własności ługów popielnych. Należą do nich soda i potaż. Dawna metoda otrzymywania potażu polegała na odparowywaniu w żelaznych garnkach (ang. pot = garnek) ługu popielnego (ash = popiół) i wyprażaniu suchej pozostałości w piecach płomiennych.

W połowie osiemnastego wieku badacz angielski, Black, ugruntował ważne rozróżnienie pomiędzy alkaliami (ługami) łagodnymi i otrzymywanymi z nich alkaliami żrącymi. Pierwsze burzą się od dodania kwasów, drugie zaś — nie. Dziś dzięki pracowitym badaniom, zapoczątkowanym przez Blacka, a niestrudzenie prowadzonym przez innych, wiemy, że pierwsze, czyli alkalia łagodne, są węglanami potasowców, drugie, alkalia żrące, wodorotlenkami tych metali. Pierwiastki, należące do grupy potasowców, noszą i dziś nazwę metali alkalicznych.

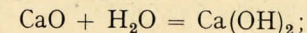
Soda i potaż pochodzenia roślinnego stanowią dziś drobną tylko część ogólnej produkcji sody i potażu. Nowoczesne metody otrzymywania tych ciał rozpatrzymy mówiąc o węglanach w § 166.

Pozostawimy również otwartą sprawę podobieństwa węglanów, czyli soli metali alkalicznych i samych alkali, czyli zasad; podobieństwa te w określeniach Blacka, alkalia łagodne i żrące, znalazły zupełnie trafny wyraz. Pod pewnymi bowiem względami różnica między sodą i ługiem (wodorotlenkiem) sodowym, również pomiędzy potażem a ługiem (wodorotlenkiem) potasowym, jest tylko jakby kwestią stężenia czy też mocy.

82. Wodorotlenki sodu i potasu.

Doświadczenie 46. Dawna metoda otrzymywania wodorotlenku sodowego i potasowego. W parownicy umieszczonej na kąpieli wodnej ogrzewamy roztwór sody lub potażu. W zlewce polewamy wapno palone niewielką ilością wody (gasimy), aż się ono rozsypie, a wtedy wlewamy nieco wody i dobrze mieszamy. Dodajemy po trochu ciasta wapiennego do roztworu sody. Uważamy reakcję za ukończoną wtedy, gdy próbka zdekantowanego¹ do epruwetki roztworu (znad odstałego osadu) już nie burzy się od dodania kwasu solnego. Zaprzestajemy ogrzewania i przykrywamy parownicę szkłem. Po odstaniu się cieczy dekantujemy otrzymany ług sodowy lub potasowy do butelki.

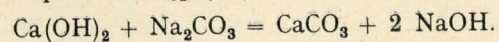
Gaszenie wapna polega na przemianie tlenku wapiennego w wodorotlenek



mleko wapienne jest to mieszanina stałego wodorotlenku wapnia i nasyconego roztworu wodnego tej substancji.

¹ Dekantacją nazywamy zlewanie klarownego płynu znad warstwy osadu.

Reakcję wodorotlenku wapniowego z sodą, czyli węglanem sodowym, tłumaczmy sobie w sposób następujący:



Doświadczenie 47. Nowoczesna metoda otrzymywania wodorotlenku sodowego i potasowego.

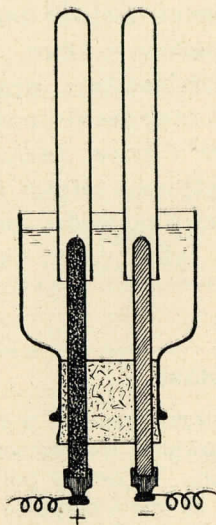
Napełniamy przyrząd do elektrolizy (rys. 64) ciepłym, nasyconym roztworem chlorku sodowego (potasowego). Dodaliśmy do roztworu trochę fenoloftaleiny.

Przepuszczamy prąd elektryczny. Nad obiema elektrodami gromadzą się gazy, które po skończonym doświadczeniu poznajemy po palności i zapachu.

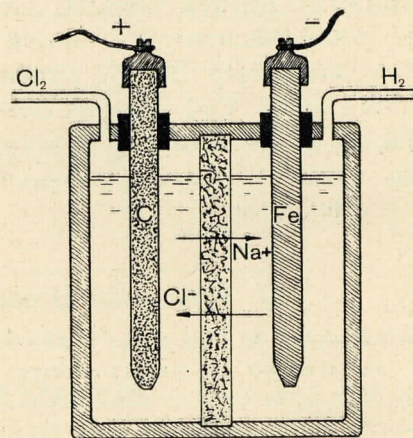
Dookoła katody roztwór zabarwia się na czerwono.

Świadczy to o tworzeniu się tu wodorotlenku. Zebrany nad katodą gaz jest wodorem, nad anodą natomiast gromadzi się chlor.

W doświadczeniu wykonanym przed chwilą roztwór w wannie łatwo ulega zmieszaniu. Rozpuszczony w wannie chlor reaguje wtedy z otrzymanym roztworem wodorotlenku sodowego (potasowego). W końcu otrzymujemy zamiast wodorotlenku — podchloryn (a w wyższej temperaturze chloran).



Rys. 64.



Rys. 65.

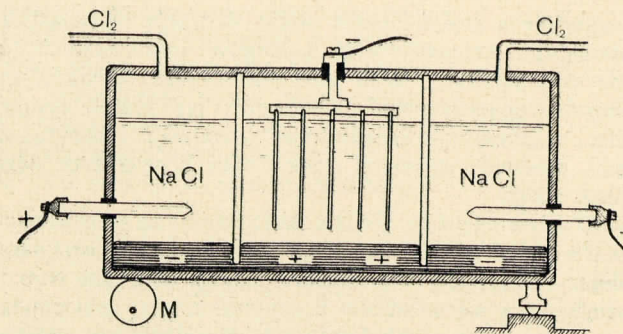
W technice, w celu otrzymania wodorotlenku, stosujemy porowate przegrody z cementu, które węglową anodę oddzielają od żelaznej katody, a przez to utrudniają mieszanie się roztworu nie tamując jednak przepływu elektryczności (patrz rys. 65).

Inny sposób (Castnera) polega na zastosowaniu katody rtęciowej (zamiast żelaznej). Sód wydzielający się na katodzie rozpuszcza się w rtęci. Roztwór, czyli ortęć (amalgamat), odpływa do innego naczynia z gotowym

rozcieńczonym wodorotlenkiem. W naczyniu tym ortęć stanowi anodę, a żelazna płyta — katodę.

W ostatecznym wyniku na katodzie powstaje wodór, a stężenie wodorotlenku wzrasta kosztem metalu, który dopływając jako ortęć pokrywa nieustannie te straty.

Schemat metody Castnera przedstawiony jest na rys. 66. Na rys. 66 widzimy przekrój potrójnej komory. Dwie boczne wanny napełnione są roz-



Rys. 66.

tworem chlorku. Środkowa, przeznaczona dla tworzącego się ługu, jest oddzielona od tamtych przegradami nieporowatymi, które nie dochodzą do dna. Roztwory nie mogą mieszać się ze sobą. Natomiast rtęć może służyć z jednego naczynia do drugiego, a ruch jej, niezbędny do zapewnienia ciągłego dopływu metalu do wanny środkowej, wywołujemy obracając wałek M około ekscentrycznie położonej osi.

Wodorotlenki sodu i potasu są to bezbarwne ciała krystaliczne. Topią się łatwo (w handlu sprzedawane są w postaci laseczek). Wodorotlenek sodu i wodorotlenek potasu dobrze rozpuszczają się w wodzie, przy tym wydzielają się sporo ciepła. Są to ciała higroskopijne. Wodorotlenek sodowy rozpuszcza się w nie osuszonym powietrzu.

Oba wodorotlenki pochłaniają znajdujący się w powietrzu dwutlenek węgla, pokrywając się produktami reakcji: węglanami alkalicznymi i wodą.

Ług sodowy nazywano dawniej sodą żrącą a ług potasowy potażem żrącym. Wodorotlenki sodu i potasu trawią bibułę. Do sączenia ich roztworów stężonych używamy zamiast papieru waty szklanej lub azbestu. Niszczą drzewo; należy się strzec przed wylaniem ługu na stół. Niszczą naskórek; odnosimy wrażenie, że palce zwilżone ługiem są śliszkie. Powinniśmy się bardzo wystrzegać, aby kropla ługu nie wpadła do oka.

Stężone roztwory wodorotlenków, zwłaszcza ogrzane, nagryzają szkło.

Soda i potaż żrący, poza obszernym zastosowaniem w laboratorium,

gdzie służą do neutralizacji (zobojętnienia) kwasów i do otrzymywania różnych soli sodowych i potasowych, znajdują wielorakie zastosowanie w przemyśle chemicznym, w procesach bielenia, w procesach farbiarskich, przy wyrobie mydła i w fabrykacji papieru.

83. Sód Na i potas K.

Lavoisier, zgodnie z podaną przez siebie definicją pierwiastka jako substancji, stanowiącej ostateczny kres zabiegów analitycznych, zaliczał alkalia żrące do ciał prostych, czyli nie rozłożonych. Wszakże analogie, dostrzeżone pomiędzy prawdziwymi „ziemiami”, jak tlenek cynowy lub rtęciowy, rdza itp., a „ziemiami alkalicznymi”: wapnem i barytą, wreszcie samymi alkaliąmi, nasunęły mu myśl o złożonym charakterze zarówno ziem alkalicznych jak alkali.

W roku 1799 Aleksander Volta, korzystając ze szczęśliwych spostrzeżeń Galvani'ego, zbudował przyrząd przydatny do wytwarzania trwałego prądu elektrycznego. Było to ogniwo galwaniczne. Do wieku XIX chemia dla wyodrębnienia pierwiastków korzystać mogła, jeśli chodziło o czynnik fizyczny, sprzyjający rozkładowi ciał złożonych na prostsze, jedynie z ciepła. W ręku uczonego angielskiego, Humphrey'a Davy'ego, staje się prąd elektryczny potężnym środkiem analitycznym. Na początku wieku XIX powstaje nowa, elektrolityczna metoda wyodrębniania pierwiastków.

6 października 1807 roku Davy umieścił na platynowym talerzyku, połączonym z ujemnym biegunem baterii galwanicznej, wilgotny potaż żrący i dotknął powierzchni alkali drutem, który połączył z dodatnim biegunem baterii galwanicznej. Na talerzyku pojawiły się kuleczki metalu, „przypominające żywe srebro”. Kuleczki szybko pokrywały się białą powłoką. Tak odkryty został potas, a w parę dni później analogicznie (z sodu żrącego) sód.

Do dnia dzisiejszego otrzymujemy oba metale w drodze elektrolizy stopionych wodorotlenków.

Sód i potas są to metale białe, o połysku srebrzystym, lżejsze od wody, miękkie. Dają się krajać nożem jak воск. Powierzchnia świeżo odkrajanego kawałka metalu posiada żywy połysk metaliczny. Szybko jednak traci ten połysk pokrywając się białą powłoką. Tłumaczymy to sobie działaniem na nie powietrza, mianowicie zawartych w powietrzu tlenu i pary wodnej.

Przechowujemy metale alkaliczne w hermetycznie zamkniętych, np. zalanych parafiną naczyniach. Wtedy na połączenie z wymienionymi wyżej składnikami powietrza zużywa się jedynie zewnętrzna warstwa metalu. Pod utworzoną powłoką metal pozostaje nietknięty. Przechowujemy także sód i potas w nafcie, która na metale te nie wywiera działania, a chroni je od dostępu powietrza.

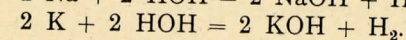
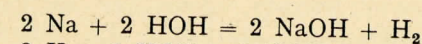
Temperatura topnienia obu metali leży poniżej temperatury wrzenia wody, temperatura ich wrzenia — w granicach czerwonego żaru, czyli przekracza 700°. Stop sodu z potasem, ciekły w temperaturze normalnej,

wrzący zaś, jak mówiliśmy, powyżej punktu wrzenia rtęci, zastępuje rtęć w pirometrach, czyli termometrach przeznaczonych do mierzenia wysokich temperatur. Sodu używa się do wyrobu tlenku sodowego; ma on zastosowanie w preparowaniu pewnych związków organicznych.

Doświadczenie 48. Porównanie działania sodu i potasu na wodę. Nalewamy do dwóch krystalizatorów wody. Dodajemy po parę kropel fenoltaleiny. Przykrywamy krystalizatory płytkami szklanymi, opatrzonymi w okrągłe otwory. Przez otwór wrzucamy do jednego krystalizatora kawałek sodu, do drugiego kawałek potasu (patrz rys. 67).

Obserwujemy zachodzące zjawiska.

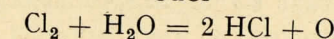
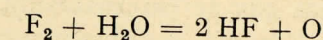
Przebieg obu reakcji wyrażamy w następujący sposób:



Ciepło reakcji, wydzielające się w miejscu zetknięcia się metalu z wodą, powoduje wzrost temperatury metalu i otaczającej go wody. Oczywiście, ciepło to rozprasza się także poza obręb rozpatrywanej warstwy. Temperatura wzrasta tym szybciej i dochodzi do tym wyższego poziomu, im ciepło reakcji jest wyższe.

Reakcja sodu z wodą zimną (w przypadku, gdy sód swobodnie pływa po powierzchni wody) nie podnosi temperatury do punktu zapalności wodoru. Inny przebieg ma reakcja potasu; tu wodór zapala się. Żarząca się (i gorząca) para potasu zabarwia wodorowy płomień na kolor lila.

Porównajmy teraz reakcję sodu lub potasu i wody z reakcją fluoru i wody czy też chloru i pary wodnej.

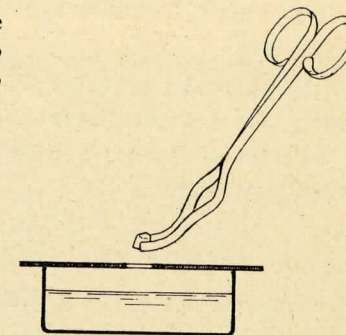


Fluor i chlor wypierają z pary wodnej tlen, gdy przeciwnie, sód i potas wypierają z wody wodór.

Sód i potas reagują z wodorem tylko w wysokiej temperaturze. Powstają wówczas białe krystaliczne wodorki NaH i KH.

Z chlorowcami energicznie reaguje sód, a jeszcze energiczniej potas.

Gdy ogrzewamy metale alkaliczne do temperatury około 180° (nie wyżej) w ograniczonym dopływie suchego powietrza, wówczas powstają tlenki Na₂O i K₂O. Te z wodą tworzą wodorotlenki; wydzielają się przy tym ciepło. Gdy sód spala się w strumieniu tlenu, powstaje nadtlenek sodowy Na₂O₂ (patrz nadtlenek wodoru). Podobne spalanie potasu daje K₂O₄, również związek o charakterze nadtlenu.



Rys. 67.

84. Sole sodowe i potasowe.

Poszczególne sole sodowe i potasowe, jako pochodne odpowiednich kwasów, rozpatrzmy w tych rozdziałach naszej książki, które będą mówiły o tych kwasach. Tu przytoczymy ogólne wiadomości o solach sodu i potasu.

Do najbardziej rozpowszechnionych w przyrodzie soli sodu i potasu należą mało rozpuszczalne w wodzie, złożone krzemiany, a mianowicie:

- a) skalenie: ortoklaz KAlSi_3O_8 , mikroklin o tymże wzorze i plagio-klazy, będące mieszaninami dwóch składników $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ i $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$,
- b) skaleniwce, posiadające podobny skład chemiczny, lecz mniejszą zawartość krzemionki,
- c) miki — biotyt i muskowit,
- d) niektóre zeolity — krzemiany uwodnione.

O minerałach tych będzie mowa w § 183. Przez rozkład tych związków pod działaniem wody powstają rozpuszczalne związki sodu i potasu, które po części przedostają się do mórz i jezior tworząc w następstwie złoża solne, po części zaś pozostają w glebach. Tam mogą je przyswajać rośliny, szczególnie rozpuszczalne sole potasu. Rozpuszczalne sole potasu, niezależnie od reszty kwasowej związanej z potasem, posiadają specjalne znaczenie w życiu roślinnym. Potas stanowi niezbędny składnik mineralnego pożywienia wszelkich roślin, zatem i roślin uprawnych.

Sprzątane z pól rok rocznie zbiory wyczerpują pola i łąki z soli potasowych. Nawożenie mierzwą stajenną nie wystarcza do pokrycia strat w glebie, zwłaszcza gdy tę przeznaczamy pod uprawę buraków cukrowych, jęczmienia i innych roślin wymagających dużo potasu.

Rolnictwo musi uciekać się do uzupełniającego nawożenia pól kopalnymi solami potasowymi, a więc kainitem ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$), karnalitem ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), sylwinem (KCl) i innymi.

Kopalnie soli potasowych znajdują się w Małopolsce Wschodniej w Kałuszu. W Stassfurcie w Saksonii sole potasowe, zmieszane z magnezowymi, towarzyszą soli kamiennej. Uważane dawniej za „sole odpadkowe“, od lat kilkudziesięciu obficie zaopatrują rolnictwo niemieckie w cenny dla roślin uprawnych potas, stanowią też przedmiot eksportu dla potrzeb rolnictwa innych krajów.

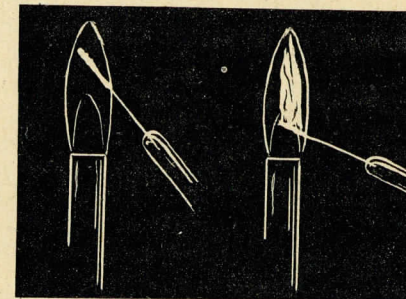
Dla polskich złóż soli potasowych w Małopolsce Wschodniej cechą charakterystyczną jest przewaga sylwinu, podczas gdy w złożach stassfurckich i alzackich przeważają kainit i karnalit.

Oprócz złożonych krzemianów, wszystkie niemal sole potasu i sodu

są w większym lub mniejszym stopniu rozpuszczalne w wodzie. Nadchloran potasu (KClO_4) odznacza się małą rozpuszczalnością.

Do najgorzej rozpuszczalnych należą: kwaśny piroantymonian sodowy ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) i kwaśny winian potasowy ($\text{KH}_5\text{C}_4\text{O}_6$). U.

Doświadczenie 49. Barwa żarzącej się pary lotnych połączeń sodu i potasu. Osadzony w pałeczce szklanej drucik platynowy zwilżamy kwasem solnym, po tym żarzymy w górnej części płomienia palnika Bunsenowskiego (patrz rys. 68), aż drucik przestanie barwić płomień na żółto. Maczamy koniec drucika w kwasie solnym, po tym w roztworze soli sodowej. Teraz wprowadzamy drucik do dolnej części płomienia (patrz rys. 69). Obserwujemy zabarwienie płomienia. Patrzymy na zabarwiony płomień przez niebieskie szkło kobaltowe. Jasne smugi w płomieniu przestają być widoczne. To samo powtarzamy z solą potasową. Smugi nie giną, gdy je oglądamy przez szkło niebieskie. Badamy w płomieniu mieszaninę soli sodowej i potasowej bezpośrednio przez szkło kobaltowe.



Rys. 68.

Rys. 69.

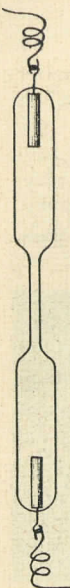
Lotne połączenia sodowe barwią płomień na kolor intensywnie żółty, potasowe — na kolor lila. Niebieskie szkło pochłania żółte promienie. Dlatego możemy, patrząc na płomień przez szkło niebieskie, rozpoznać potasową sól nawet wtedy, gdy ta sól w badanym roztworze zmieszana jest z solą sodową. Natężenie światła żarzącej się pary sodu jest tak silne w porównaniu z parą potasu, że bezpośrednio patrząc na mieszaninę obu par w płomieniu nie moglibyśmy dostrzec barwy lila, właściwej lotnym związkom potasu, chociażby nawet znajdowały się one w badanym roztworze w dużej ilości.

85. Badanie widma pierwiastków.

W doświadczeniu 29 (§ 55) zapalaliśmy znajdującą się w zamkniętej rurce wybuchową mieszaninę wodoru i tlenu, przepuszczając przez nią iskrę elektryczną. Warstwa suchego gazu, znajdującego się pod normalnym ciśnieniem, stanowi dobry izolator elektryczny. Oddalone od siebie tylko o parę milimetrów końce platynowych drucików potrzeba naładować do napięcia kilku tysięcy woltów, aby pokonać izolacyjną własność gazu. Suchy gaz na ogół nie przewodzi prądu, wyładowanie elektryczności może jedynie zajść w formie nagłej, czyli w postaci iskry elektrycznej. Temperatura iskry wystarcza do zapalenia mieszaniny.

Możemy do wywołania iskry posługiwać się maszyną elektryczną. Zwykle używamy w tym celu cewki indukcyjnej.

Celem otrzymania iskry, łączymy druty izolowane warstwą suchego gazu z zewnętrznym obwodem cewki, po czym puszczamy w ruch przerywacz prądu i włączamy akumulator. Maksymalna długość iskry, czyli największa odległość drutów, wystarczająca do otrzymania iskry, jest dla danej cewki



w niezmiennych warunkach stała. Wzrasta ona jeszcze w miarę rozrzedzenia gazu izolującego druty.

Jeżeli rurkę szklaną, zaopatrzoną w dwie metalowe elektrody wlotowane w szkło i odległe od siebie o 15 cm, napelnimy wodorem, znajdującym się pod ciśnieniem zaledwie kilku milimetrów, to rurka taka (rurka Plückerowska, rys. 70) nadaje się do demonstrowania zjawiska, zwanego widmem wodoru.

Mówiliśmy wyżej, że długość iskry wzrasta w miarę rozrzedzenia gazów; piętnastocentymetrowa warstwa gazu pod ciśnieniem normalnym stanowiłaby zaporę nie do przebycia dla iskry elektrycznej, otrzymywanej przy pomocy zwykłej cewki laboratoryjnej. Pod odpowiednio zmniejszonym ciśnieniem iskry przeskakują z łatwością. Gdy ciśnienie wynosi, jak w rurce Plückera, kilka milimetrów, iskrzenie ustaje, za to gaz w rurce zaczyna się świecić.

Puśćmy wiązkę światła (patrz rys. 71), otrzymanego z rurki Plückerowskiej (Pl) przez szparę i soczewkę rurki, zwanej kolimatorem (K), na pryzmat szklany. Oglądany przez lunetę (L) obraz szpary powtórzy się wówczas w szeregu świetlnych linii, których barwę i położenie wzajemne będziemy mogli badać. Układ linii barwnych nazywamy widmem substancji. Natężenie i położenie wzajemne barwnych linii jest cechą charakterystyczną dla danego pierwiastka. Przyrząd, używany do wytwarzania wid-

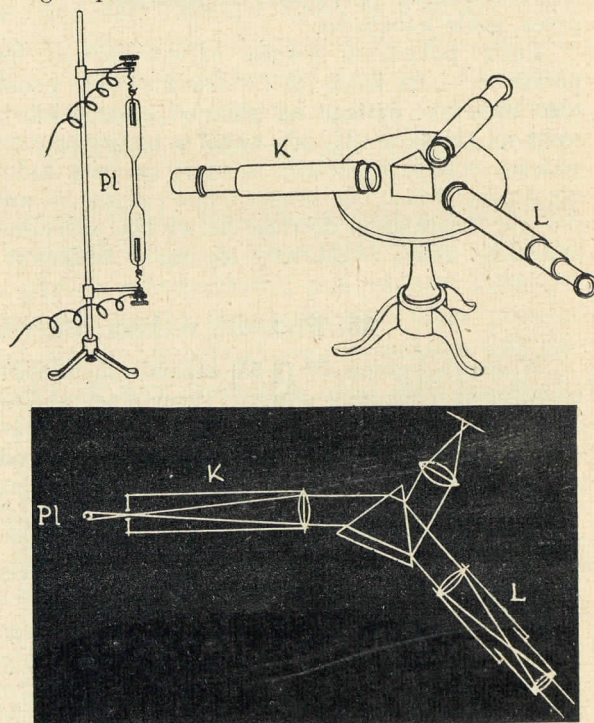
ma, nazywa się spektroskopem pryzmatycznym.

Systematyczne badanie widma pierwiastków, czyli analizę spektralną, wprowadzili do nauki uczeni niemieccy Bunsen i Kirchhoff w r. 1859.

W widmie wodoru łatwo zauważymy linię czerwoną, niebiesko-zieloną i fioletową.

Widmo potasowców możemy badać po prostu wprowadzając do płomienia bunsenowskiego drucik platynowy zwilżony roztworem lotnego związku potasowca, np. chlorku lub azotanu, i obserwując płomień przez spektroskop.

Sód wydaje niezwykle intensywną linię żółtą, potas słabsze: czerwoną i fioletową.



Rys. 71.

86. Inne pierwiastki grupy potasu.

Gdy na popiół niektórych roślin uprawnych, jak tytoniu lub buraków, podziałamy kwasem solnym i roztwór zbadamy metodą spektroskopową, wykryjemy czerwoną i pomarańczową linię pierwiastka, zwanego litem.

Nazwa ta (*λίθος* greck. = kamienny) powstała stąd, że w czasach, gdy lit został odkryty (rok 1817), przypuszczano, iż znajduje się tylko w świecie mineralnym.

Lit jest pierwiastkiem dość rozpowszechnionym, jakkolwiek występuje w minimalnych ilościach. Jest to metal o najniższym ciężarze atomowym (6,94) i właściwym (0,534). Bardzo podobny do sodu, odznacza się lit małą rozpuszczalnością wodorotlenku, fosforanu i węglanu. Ostatni ma zastosowanie w lecznictwie. Lotne połączenia litu barwią płomień na czerwono. U.

Dokonane przez Bunsena odkrycie rubidu w okazach lepidolitu, pochodzących z Saksonii, również cezu w mineralnej wodzie z Dürkheim (w Palatynacie) były pierwszym triumfem analizy spektralnej. Cez został odkryty w r. 1860, rubid w 1861 r. Dwie linie widma rubidu leżą w ciemnej czerwieni (rubidus łac. = ciemnoczerwony), widmo cezu posiada dwie przepyszne linie niebieskie (caesius łac. = modry).

87. Zestawienie własności pierwiastków grupy potasu.

Wszystkie pierwiastki grupy potasu są jednowartościowe. Ich sole o resztach kwasowych bezbarwnych są bezbarwne. Potasowce rozkładają wodę tworząc rozpuszczalne w wodzie zasady. Sole potasowców z bardzo nielicznymi wyjątkami są rozpuszczalne w wodzie. Wśród innych metali alkalicznych wyróżnia się lit znacznie słabszą energią, z jaką reaguje z wodą i małą rozpuszczalnością wodorotlenku, węglanu i fosforanu.

Metale alkaliczne zaliczamy do metali lekkich (patrz § 21).

Fizyczne własności metali alkalicznych zestawione są w tablicy 8.

Tablica 8. Własności fizyczne metali alkalicznych.

	Cieź. atom.	Cieź. wł.	Temp. topn.	Temp. wrz.	Ciepło wł. w 0°
Lit	6,94	0,53	180°	> 1330°	0,941
Sód	22,997	0,97	97,7°	882°	0,281
Potas	39,096	0,86	62,5°	762°	0,173
Rubid	85,48	1,53	38,5	696°	0,080
Cez	132,91	1,90	28,5°	670°	0,052

Widzimy tu, równie dobrze jak na przykładzie chlorowców, że własności fizyczne zmieniają się w grupie na ogół zgodnie ze wzrostem ciężaru atomowego. Na tle własności innych potasowców wyróżnia się swoisty charakter litu (porównaj fluor i chlorowce).

Wracając do własności chemicznych należy zaznaczyć, że szybkość reakcji z tlenem i wodą dla szeregu metali alkalicznych zwiększa się w miarę wzrostu ciężaru atomowego.

SIARKA I SIARKOWCE

88. Siarka (wzmianka historyczna).

Siarka znana już była w głębokiej starożytności. Znajdujemy o niej wzmianki w biblii i u Homera. Alchemicy poczytywali siarkę za „pierwiastek ognia”. Lavoisier umieszcza ją w szeregu ciał prostych.

89. Siarka w przyrodzie.

Główne złoża siarki wolnej znajdują się na wyspie Sycylii i w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej (stany Luizjana, Texas i inne). Złożom w Texasie towarzyszy w sąsiedztwie ropa naftowa, zawierająca 2,75% siarki.

Siarka jako ciało proste występuje w wielu krajach. W Polsce towarzyszy pokładowi gipsu w Swoszowicach (pod Krakowem), w Czar-kowach (w Kieleckim), w Truskawcu.

Co do obfitości w skorupie ziemskiej, siarka zajmuje 13. miejsce (po chlorze, a przed fosforem), ilość jej wynosi 0,15%; tę samą mniej więcej ilość siarki znaleziono w meteorytach. Według współczesnej teorii budowy kuli ziemskiej należy przypuszczać, że pod zewnętrzną skorupą krzemianową znajduje się strefa siarczkowo-tlenkowa, złożona z minerałów cięższych od tych, które stanowią główne składniki skorupy zewnętrznej. Strefa ta przypuszczalnie zaczyna się na głębokości 1200 km i idzie w głąb do 2900 km.

Siarkowodor znajduje się w wodzie wielu źródeł mineralnych.

Wśród rud możemy wyliczyć sporo siarczków, czyli bezpo-srednich połączeń siarki z metalami.

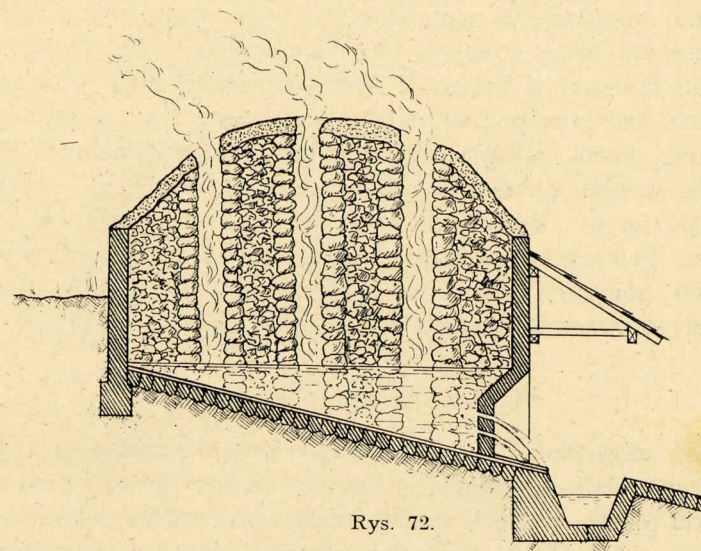
Do siarczków należą: piryt FeS_2 , galena PbS , blenda cynkowa ZnS , cynober HgS . Są to bardzo ważne związki, służące do przeróbki na metal i na kwas siarkowy, z wyjątkiem pirytu, z którego się nie oplaca produkować żelaza. Galena jest najważniejszym surowcem srebra, które w niej występuje jako domieszka do ołowiu.

W przyrodzie spotykamy liczne siarczany. Minerałem bardzo pospolitym jest siarczan wapnia, gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Poza tym znamy anhydryt CaSO_4 , baryt BaSO_4 . Siarczany wchodzi w skład niektórych złożonych soli potasowych, wody morskiej i źródeł mineralnych.

Substancje białkowe, ważne składniki organizmów zwierzę-cych i roślinnych, zawierają w swym składzie siarkę.

90. Otrzymywanie i oczyszczanie siarki.

Na Sycylii wydobyty z ziemi materiał skalny, zawierający około 30% siarki, gromadzi się w stosy z pozostawieniem kanałów dla prze-

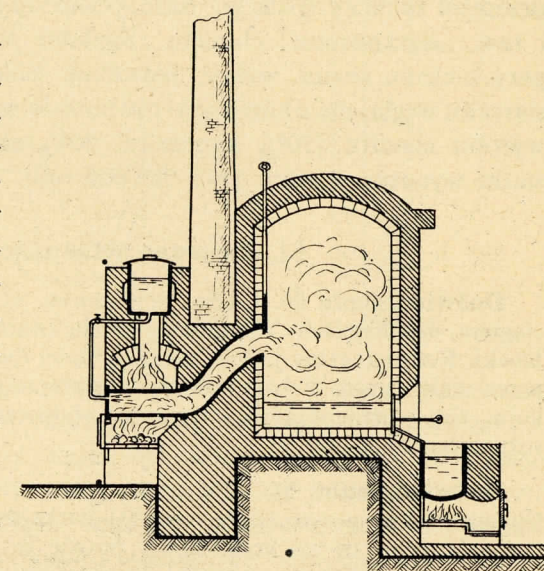


Rys. 72.

wiewu. Stos spoczywa na pochyłej podłodze kamiennej i przykryty jest warstwą materiału już wypalonego. Podmurówka stanowi oparcie boczne stosu (rys. 72).

Siarkę zapala się. Proces topienia siarki odbywa się kosztem ciepła spalania samej siarki. Płynny produkt zbiera się u podstawy pieca i przez otwór boczny spływa do drewnianych form. Siarka otrzymywana w ten sposób zawiera jeszcze około 2% popiołu.

Surową siarkę poddaje się destylacji w cylindrach z lanego żelaza (rys. 73). Para siarki została się w komorze odbiorczej jako subtelny proszek, zwany



Rys. 73.

kwiatem siarczanym. Kwiat siarczany osiada na ściankach komory, a po tym, gdy ściany ogrzeją się do temperatury topnienia siarki, topi się i spływa ze ścian. Ciekły, jasnożółty produkt zbiera się w dolnej części komory, a wypuszczony na zewnątrz krzepnie. Tak oczyszczonej siarce często nadawana jest forma lasek.

W opisanym nieco wyżej procesie wytapiania siarki jedna trzecia część siarki zawartej w materiale skalnym zostaje zużyta na opał.

W stanie Luizjana pokłady siarki, znajdujące się 200 metrów pod powierzchnią ziemi, eksploatuje się bardziej racjonalnie. Rurami wtłacza się w głąb pokładu siarki ogrzaną do wysokiej temperatury (pod zwiększonym ciśnieniem) wodę i zgęszczone powietrze. Woda topi siarkę. Pod ciśnieniem powietrza roztopiona siarka sama wypływa z centralnie położonej studni na powierzchnię. Przy tym otrzymuje się produkt dostatecznie czysty, nie wymagający już destylacji.

91. Zastosowanie siarki.

Dawniej używano siarki do wyrobu kwasu siarkowego i prochu strzelniczego. Dziś do fabrykacji kwasu siarkowego używane są zamiast siarki piryty, a proch czarny zastąpiono prawie całkowicie prochem bezdymnym, który siarki nie zawiera. Pomimo to zapotrzebowanie siarki zwiększa się stale.

Rolnictwo zużywa sporo siarki na walkę ze szkodnikami winorośli, przemysł rolniczy spala jej dużo celem czyszczenia soku buraczanego i tzw. „siarkowania” chmielu. Spalanie siarki znajduje zastosowanie przy bieleniu słomy, wełny, jedwabiu. Siarki używa się do fabrykacji siarczku węgla, chlorków siarki również do wulkanizowania kauczuku, do wyrobu ebonitu (70% kauczuku, 30% siarki). Światowa produkcja siarki wynosiła w roku 1913 959 000 ton; w roku 1934 1 970 000 ton.

92. Fizyczne własności siarki.

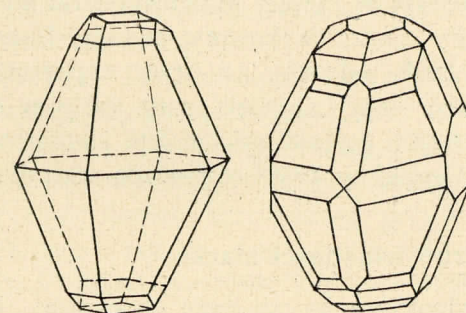
Doświadczenie 50. Otrzymywanie siarki rombowej (pod wyciąganiem, ogień zgasić). Wsypujemy trochę utartej w moździerzu siarki do próbki. Rozpuszczamy ją w niewielkiej ilości dwusiarczku węgla. Przesączamy przez mały sączek. Zebrany w krystalizatorze przesącz pozostawiamy w spokoju. Gdy rozpuszczalnik wyparuje, wybieramy największe kryształy dla rozpatrzenia ich postaci.

Doświadczenie 51. Otrzymywanie siarki pryzmatycznej. Ogrzewamy w sporym tyglu (rys. 74) siarkę dokładając jej po kawałku, aż tygiel wypełni się stopioną siarką prawie po brzegi. Ogrzewamy łagodnie, dopóki nie przestanie wydychać się powietrze. Gasimy płomień. Gdy tylko cała powierzchnia siarki pokryje się skrzepłą skorupką, przebijamy skorupę

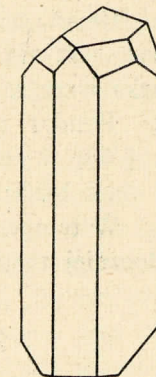
w dwóch miejscach bagietką i ujawszy tygiel w szczypce wylewamy siarkę przez jeden z otworów do zlewki z wodą. Badamy wygląd wewnętrznej powierzchni odlupanej skorupy i ścian tygla. Badamy w palcach wytrzymałość siarki, wyjętej z wody. Porównujemy utworzone w tyglu kryształki siarki z kryształkami siarki rombowej.

Gdy do klarownego roztworu tiosiarczanu sodowego wlewamy rozcieńczony kwas solny, nie widzimy na razie żadnej zmiany. Po chwili występuje zmętnienie roztworu (siarka koloidalna). Zmętnienie szybko rośnie. Tworzy się tak zwane mleko siarczane; w końcu zawiesina siarki opada na dno. U. Odróżniamy dwie odmiany siarki stałej.

Jedna odmiana krystalizuje z roztworu w siarczku węgla w postaci przezroczystych, jasnożółtych kryształów. Przekrój tych kryształów, poprowadzony przez środek kryształu, przedstawia romb o ściętych lub przyciętych kątach (rys. 75). Nazywamy tę odmianę siarką rombową.

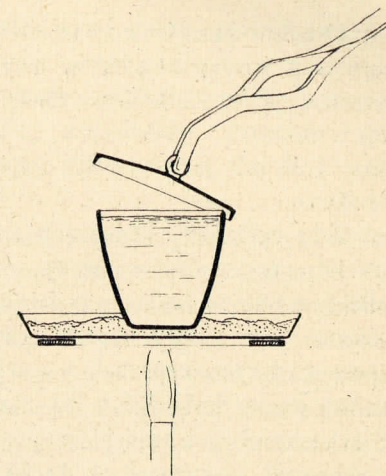


Rys. 75.



Rys. 76.

Druga odmiana powstaje podczas krzepnięcia siarki. Wylewając siarkę płynną spod skrzepłej skorupy, staramy się uwolnić urosłe na skrzepłym podłożu kryształy siarki od cieczy, zanim zaczną cisnąć na siebie i, przerastając się wzajemnie, zatracą indywidualne swe kształty. Widzieliśmy w tyglu szczotkę skośnych, przezroczystych słupów o barwie bladożółtej (koloru wosku). Tę odmianę siarki nazywamy siarką pryzmatyczną lub jednoskośną (rys. 76).



Rys. 74.

cynku powinien być bezbarwny. Rysa na płytce porcelanowej bywa zwykle o wiele jaśniejsza od barwy samego minerału. Łupliwość posiada blenda cynkowa doskonałą. Jest ona również bardzo krucha; twardość jej wynosi $3\frac{1}{2}$ do 4.

Główne polskie złoża blendy znajdują się na Śląsku. Pokrewne blendzie są siarczki manganu, kadmu, siarczek, arsenek i antymonek niklu.

Cynober HgS jest minerałem niemetalicznym o charakterystycznej barwie czerwonej i rysie szkarłatnej. Jego twardość wynosi 2 do $2\frac{1}{2}$. Jest to główny minerał rtęci. W Polsce nie występuje.

Piryt FeS_2 jest ze wszystkich siarczków bodaj najbardziej rozpowszechniony. Spotyka go się, choć niekiedy w bardzo małej ilości, prawie we wszystkich rodzajach skał od granitu aż do węgla kamiennego. Odznacza się tzw. spiżowo-żółtą barwą, przypominającą mosiądz. Rysę ma czarną i jest twardy: tw. 6 do $6\frac{1}{2}$, tak że szczyrykiem rysować się nie daje. U. Łupliwości żadnej nie posiada. U. Kryształy pirytu pokrywają się często brunatną powłoką wodorotlenku żelaza, a z biegiem czasu nawet całkowicie przetwarzają się w ten związek (uwodnienie z jednoczesnym wydzielaniem kwasu siarkowego, co stanowi jeden z poważnych czynników wietrzenia).

W Polsce piryt występuje i jest eksploatowany w kopalni Staszic w Rudkach pod Nową Słupią. Ogromne złoża pirytu, dostarczające surowca do wyrobu kwasu siarkowego dla całego świata, znajdują się w Rio Tinto w Hiszpanii.

Wspólnie z pirytem występuje bardzo często, np. w kopalni Staszic, inny minerał o tym samym składzie chemicznym FeS_2 , zwany markasytem. Różni się od pirytu swą krystalizacją (piryt jest regularny, markasyt — rombowy), kształtem kryształów, a szczególnie występujących w formie skupień: piryt jest ziarnisty, markasyt promienisty. Wreszcie markasyt rozkłada się znacznie łatwiej od pirytu pod wpływem wilgoci i tlenu powietrza. Takie zjawisko, polegające na występowaniu dwóch różnych minerałów o identycznym składzie chemicznym, nazywa się wielopostaciowością, czyli polimorfizmem (porównaj odmiany siarki).

W grupie antymonitu mamy związki arsenu, antymonu (antymonit Sb_2S_3) i bizmutu z siarką.

W grupie siarkosoli — bardziej złożone związki, spośród których najważniejszy jest chalkopiryt CuFeS_2 , występujący w Polsce na Miedzianej Górze i Miedziance pod Kielcami.

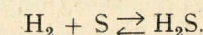
95. Siarkowodór.

Siarkowodór występuje w przyrodzie w niektórych źródłach mineralnych (Solec, Busko, Akwizgran), znajduje się w wyziewach wulkanicznych i wytwarza się zawsze podczas gnicia substancji organicznych, zawierających siarkę.

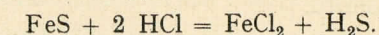
Doświadczenie 52. Synteza siarkowodoru. W rozszerzeniu ogniotrwałej rurki szklanej umieściliśmy kilka kawałków siarki (rys. 77). Po napełnieniu rurki wodorem (spalenie próbki gazu w probówce) zaczynamy ogrzewać siarkę w strumieniu H_2 . Wylotową rurkę wprowadziliśmy do kieliszka z roztworem octanu ołowiu.

Tworzący się w biegu doświadczenia ciemny osad siarczku ołowiu PbS świadczy o tym, że w rurce wodór połączył się z siarką.

Wręcz przeciwnie, iskrzenie w eudiometrze, w którym mamy nad rtęcią suchy siarkowodór, wytwarza na ściankach eudiometru nalot siarki. Reakcja wodoru i siarki jest reakcją odwracalną. N.



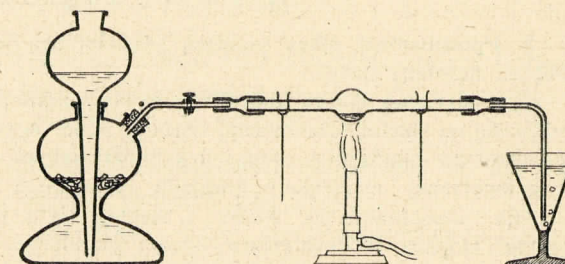
Doświadczenie 53. Otrzymywanie i własności siarkowodoru. W aparacie Kippa (rys. 78) otrzymujemy siarkowodór z reakcji siarczku żelazawego i kwasu solnego (jedna objętość stężonego kwasu, dwie objętości wody).



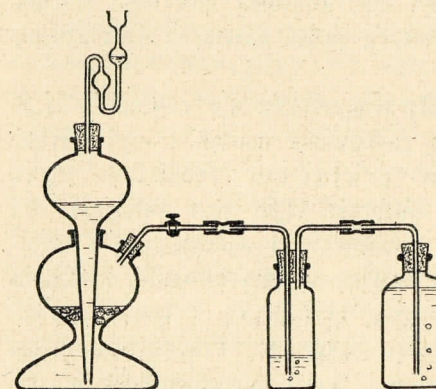
Dołączamy płuczkę z wodą (woda pochłania HCl). Sprawdzamy szczelność połączeń.

1. Wprowadzamy siarkowodór do butelki z brunatnego szkła, napełnionej destylowaną wodą i luźno zakorkowanej (sporządzenie wody siarkowodorowej). Po nasyceniu wody siarkowodorem przenosimy butelkę do ciemni.

Nasycamy siarkowodorem trochę wody, nalanej do butelki z jasnego szkła. Pozostawiamy ją na świetle. Po kilku dniach woda traci zapach, a na ścianach butelki powstaje bledożółty nalot. Światło sprzyja reakcji utlenienia siarkowodoru

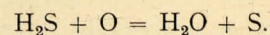


Rys. 77.

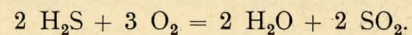


Rys. 78.

(tlen zawarty w powietrzu i rozpuszczony w wodzie reaguje z siarkowodorem).



2. Dołączamy do aparatu Kippa kolumnę Freseniusa, napełnioną chlorkiem wapnia. Siarkowodór zapalamy u wylotu aparatu. Przeciągamy nad niewielkim płomieniem zwilżony niebieski papier lakmusowy; nakrywamy płomień (na chwilę) sporą, odwróconą dnem do góry zlewką. Papier zmienia barwę na jasnoczerwoną; na ścianach zlewki pojawia się rosa.

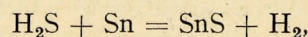


3. Przesuwamy przez płomień porcelanową płytkę. Płytkę pokrywa się żółtym nalotem siarki.

Jak wiadomo (patrz rozdział 3, § 24), płomień jest to masa gazowa, żarząca się na skutek chemicznej reakcji, silnie egzotermicznej. Gazy, zawarte we wnętrzu płomienia, mogą ulegać rozkładowi, zanim połączą się z tlenem w zewnętrznej warstwie płomienia. Wewnątrz płomienia siarkowodór dysocjuje (częściowo) na wodór i siarkę. Para siarki zestala się na zimnej płytce. Dopiero w zewnętrznej części płomienia wodór i siarka ulegają spalaniu, ta druga zazwyczaj niecałkowitemu (płomień dymi siarką).

Siarkowodór jest gazem cięższym od powietrza. Jego gęstość względem powietrza wynosi 1,1912, względem wodoru $1,1912 \cdot 14,38 = 17,13$. Stąd ciężar cząsteczkowy tego gazu wypada 34,26; liczba ta jest bliska teoretycznej 34,09, która odpowiada wzorowi H_2S .

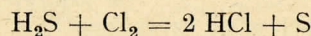
Gdy w zamkniętej przestrzeni siarkowodór reaguje z cyną:



objętość wytworzonego wodoru równa się objętości zużytego siarkowodoru. A więc cząsteczka siarkowodoru musi zawierać dwa atomy wodoru.

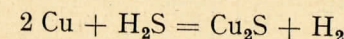
W temperaturze 0° 1 objętość wody rozpuszcza 4,6 objętości H_2S .

Gotowanie wody siarkowodorowej całkowicie usuwa z niej siarkowodór. N. Siarkowodór jest gazem trującym. Powietrze, które w 200 objętościach zawiera jedną objętość H_2S , jest zabójcze dla ludzi i zwierząt. Ptaki umierają w powietrzu, zawierającym 1 objętość siarkowodoru na 1500 objętości powietrza. Siarkowodór rozkłada krew. Świeża, czerwona krew zwierzęca, zmieszana z wodą siarkowodorową, ścina się na zielonkawo-szarą masę. N. Powonienie nasze jest niesłychanie wrażliwe na minimalne ilości siarkowodoru w powietrzu. Jako odtrutkę w wypadku odurzenia siarkowodorem stosujemy wacchanie bardzo rozcieńczonej wody chlorowej:



Siarkowodór posiada własności redukujące, odbarwia wodę bromową, roztwór KMnO_4 . U.

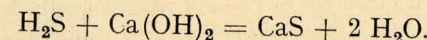
Siarkowodór działa na metale. Srebrne przedmioty, umieszczone w atmosferze siarkowodoru, pokrywają się brunatną warstwą Ag_2S . N. Brunatnienie łyżeczek srebrnych w zetknięciu z żółtkiem jajka kurzego zdradza rozpoczęty rozkład substancji białkowych żółtka. Mosiężne i miedziane przedmioty czernieją w atmosferze siarkowodoru. N.



Woda siarkowodorowa wolna od śladów HCl wywołuje zmianę fioletowej barwy roztworu lakmusowego na ciemnoczerwoną. H_2S jest kwasem słabym. U.

Kwas siarkowodorowy działa znacznie mniej energicznie na metale niż kwas solny. Mówimy, że jest kwasem słabym.

Wapno jako zasada zobojętnia kwas siarkowodorowy. Znanе jest zastosowanie wapna do polewania cuchnących ścieków



Kwas siarkowodorowy jest kwasem dwuzasadowym.

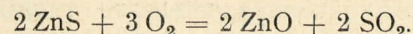
Tworzy on z zasadami dwa szeregi związków: siarczki obojętne i kwaśne, na przykład



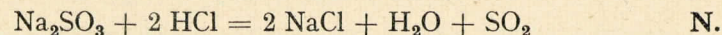
Działając na rozpuszczone w wodzie sole siarkowodór reaguje z nimi wymiennie, przy tym siarczki metali alkalicznych i wapniowców nie wypadają z roztworu. Natomiast siarczki niklu, kobaltu, żelaza, manganu, cynku siarkowodór strąca z roztworów posiadających odczyn alkaliczny. Siarczki bizmutu, antymonu, arsenu, ołowiu, cyny, kadmu, rtęci i miedzi powstają w roztworach o odczynie zarówno zasadowym jak i kwaśnym. Większość strąconych z roztworu siarczków posiada barwę ciemnobrunatną lub czarną: siarczek cynowy SnS_2 jest żółto-brunatny, siarczek antymonu pomarańczowy, arsenu złocisto-żółty, kadmu kanarkowo-żółty, manganu cielisto-różowy, cynku biały. U.

96. Dwutlenek siarki i kwas siarkawy.

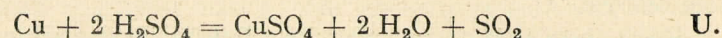
Dwutlenek siarki jest znanym dobrze gazem o przenikliwej woni, otrzymywanym ze spalania siarki (patrz dośw. 15) lub siarczków, na przykład



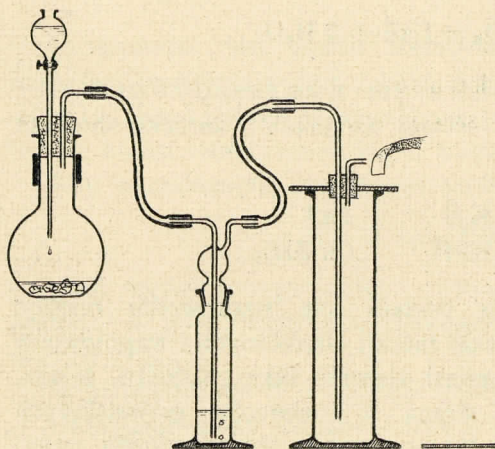
Otrzymywać go również możemy z reakcji siarczynu sodowego i dowolnego kwasu (rys. 79).



Wreszcie z reakcji stężonego kwasu siarkowego i miedzi



Dwutlenek siarki wydziela się z głębi ziemi w wyziewach wulkanicznych, zanieczyszcza powietrze wielkich miast, zwłaszcza fabrycznych, gdzie spalane są duże ilości węgla kamiennego. Obecność dwutlenku siarki w produktach spalania daje się wyjaśnić tym, że węgiel kamienny zawsze zawiera domieszkę siarki.

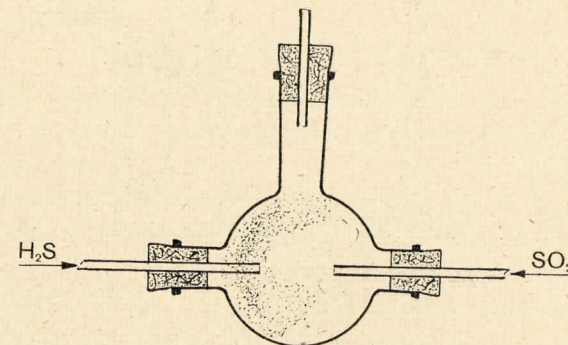


Rys. 79.

Dwutlenek siarki oddziałuje trująco na krew. Ogromnie szkodliwie działa na roślinność, zwłaszcza na drzewa szpilkowe. Zabójczy jest dla grzybów pleśniowych. Tym się tłumaczy, że okadzenie piwnic siarką sprzyja zdrowemu przechowywaniu owoców. Huty ołowiane i cynkowe, gdzie spalane są ogromne ilości siarczków, zatrują swymi wyziewami powietrze. W najbliższym sąsiedztwie tych fabryk roślinność wymiera. Nakaz prawa i zrozumienie ogólnej korzyści gospodarczej powinny zmuszać huty do tego, aby traktowały znajdujący się w gazach spalinowych dwutlenek siarki nie jako odpadek, lecz jako materiał do dalszego przerobu.

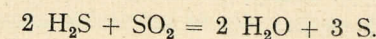
Temperatura wrzenia dwutlenku siarki wynosi -10° . Łatwo go można skroplić. W stanie ciekłym bywa przechowywany i przesyłany

w stalowych flaszках. Skroplony SO_2 znajduje zastosowanie jako środek oziębiający. SO_2 używa się w piernictwie, do bielenia jedwabiu, wełny, słomy, piór, a przede wszystkim wytwarza się go do natychmiastowego przerobu na kwas siarkowy.



Rys. 80.

Doświadczenie 54. Utlenienie siarkowodoru dwutlenkiem siarki. Wprowadzamy strumień H_2S (z aparatu Kippa) i strumień SO_2 (z aparatu wyobrażonego na rys. 79) do kolby o trzech szyjkach (patrz rys. 80). Wnętrze kolby zwilżyliśmy wodą. Powstaje na ściankach kolby żółty nalot. Siarkę otrzymaliśmy z reakcji



Gdy u wylotu rurki, połączonej z aparatem Kippa, zapalimy siarkowodor i płomień wprowadzimy do sporej butli, a potem skręcając kurek aparatu zgasiemy płomień, to ponowne otworzenie kurka napęlni butlę obłokiem siarki. N. Jak należy tłumaczyć to zjawisko?

Siarkowodor i bezwodnik kwasu siarkowego występują wspólnie w gazach wulkanicznych. Przytoczona wyżej reakcja tłumaczy nam wulkaniczne pochodzenie niektórych pokładów siarki.

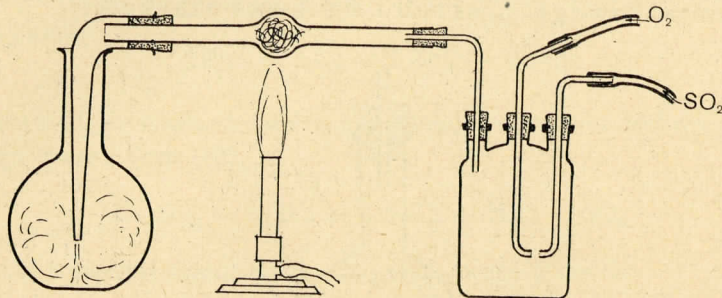
Skądinąd wspólne występowanie w przyrodzie pokładów gipsu i złóż siarki każe przypuszczać, że siarka może powstawać także z przemiany (odtlenienia) gipsu.

Roztwór dwutlenku siarki w wodzie nazywamy kwasem siarkawym. Pod wpływem substancji utleniających kwas siarkawy przemienia się w siarkowy, a zatem działa redukująco, odtleniająco. U. Na odtlenieniu substancji barwnych polega bielenie dwutlenkiem siarki.

Kwas siarkawy tworzy z zasadami dwa szeregi soli: siarczyny obojętne, np. Na_2SO_3 , K_2SO_3 i kwaśne, np. NaHSO_3 .

97. Trójtlenek siarki.

Z utlenienia dwutlenku siarki powstaje trójtlenek siarki SO_3 .



Rys. 81.

Doświadczenie 55. Otrzymywanie bezwodnika siarkowego. We flasce Woulfe'a o trzech szybkach łączymy strumień osuszonego dwutlenku siarki ze strumieniem tlenu (zbiornik i płuczka z H_2SO_4). Mieszanina obu gazów posuwa się ku wylotowi przez ogniotrwałą rurkę szklaną. Rozszerzenie tej rurki napełniliśmy azbestem, pokrytym czernią platynową (rys. 81).

Ogrzewamy rozszerzoną część rurki. Z rurki wylotowej wydostaje się strumień białych dymów. Gromadzimy otrzymaną substancję w kolbie.

Dymy rozpuszczamy w wodzie. Dolewamy roztworu BaCl_2 . Obfity osad siarczanu barowego, pojawiający się w kolbie, świadczy o tym, że w roztworze otrzymaliśmy kwas siarkowy. Powstał on z rozpuszczenia w wodzie białych dymów. Białe dymy muszą być zatem bezwodnikiem kwasu siarkowego, czyli trójtlenkiem siarki.

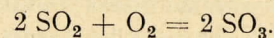
Znamy dwie odmiany bezwodnika siarkowego: ciekłą i stałą. Stała krystalizuje w postaci długich, igielkowatych kryształów, przypominających włókna azbestu.

Ciekłej odmianie przypisujemy wzór SO_3 , stałej S_2O_6 .

Drobne ilości trójtlenku siarki powstają, obok dwutlenku, podczas spalania siarki.

Platyna, otrzymana w stanie najwyższego rozdrobnienia, czyli tzw. czern platynowa, katalizuje reakcję łączenia się dwutlenku siarki z tlenem. W zetknięciu z platyną ciała te reagują ze sobą bardzo szybko.

Pt

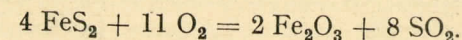


Największą wydajność SO_3 otrzymujemy w temperaturze 400–450°. W wyższych temperaturach bierze przewagę reakcja rozkładu trójtlenku na SO_2 i O_2 .

98. Otrzymywanie kwasu siarkowego.

Na podanej wyżej reakcji oparta jest tak zwana kontaktowa metoda otrzymywania kwasu siarkowego.

Dwutlenek siarki otrzymuje się ze spalania pirytów w wielkim nadmiarze powietrza



Gazy (SO_2 i powietrze) starannie oczyszczają się z pyłu, a osobliwie ze związków arsenu, i wprowadzają do rur, napełnionych platynowym azbestem.

Otrzymany trójtlenek siarki rozpuszcza się nie w wodzie, lecz w stężonym kwasie siarkowym. Stężenie kwasu, wzrastające na skutek reakcji $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$, obniża się do stałej normy 97–98% przez dodawanie wody. W stężonym kwasie siarkowym trójtlenek siarki rozpuszcza się szybciej niż w wodzie.

Szkodliwe działanie związków arsenu na przebieg fabrykacji polega na tym, że hamują one katalityczne działanie platyny, czyli „zatrzymują kontakt”.

Produkcja kwasu siarkowego metodą kontaktową stanowi dziś przeszło 20% ogólnej produkcji tego kwasu.

Inną rozpowszechnioną bardzo metodą otrzymywania kwasu siarkowego jest metoda komorowa, nazywana tak ze względu na wielkie komory, które stanowią ważną część aparatury. Zasadniczą rolę w utlenieniu bezwodnika siarkowego na kwas siarkowy odgrywa w tej metodzie kwas azotowy.

1. Dwutlenek siarki otrzymuje się ze spalania pirytów w piecach piritowych.

2. Gaz ten wraz z nadmiarem powietrza wędruje przez szereg komór pyłowych, w których pozostawia pył; uwolniony od pyłu przechodzi do wieży, zwanej wieżą Glovera.

3. Wieża Glovera wypełniona jest cegłami szamotowymi,¹ po których spływa kwas siarkowy, nasycony tlenkami azotu (NO i NO_2); do kwasu siarkowego dodajemy niewielkie ilości kwasu azotowego na pokrycie nieuniknionych strat tego materiału, zachodzących podczas fabrykacji. W wieży Glovera SO_2 , powietrze i tlenki azotu mieszają się dokładnie ze sobą i ochładzają.

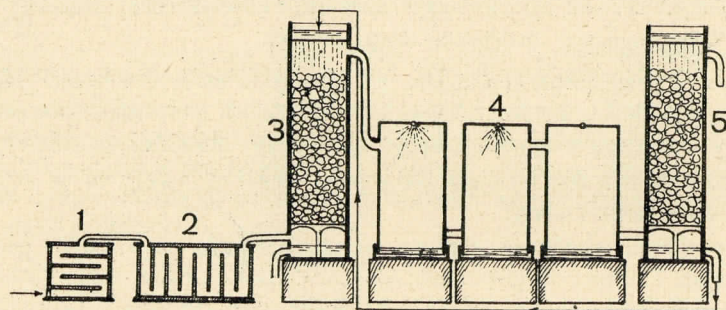
4. Z wieży Glovera gazy wędrują do wielkich komór wyłożonych ołowiem. Łączna pojemność komór wynosi od 4000 do 5000 m³. Jest ich co najmniej trzy. Pierwsza grupa komór zaopatrzona jest w rozpy-

¹ Szamotę nazywamy specjalnie wypaloną glinę.

łaczce dostarczające wody. W tych komorach zachodzi reakcja syntezy kwasu siarkowego. Dalsze komory służą do osuszania gazów. Na dnie komór zbiera się kwas siarkowy 62–70%, tzw. kwas „komorowy” (kwas bardziej stężony atakowałby ołów).

W celu otrzymania kwasu o wyższej koncentracji, kwas komorowy odparowuje się w szklanych lub platynowych panwiach. Kwas 98,3% destyluje się nie ulegając zmianie stężenia (porównaj kwas chlorowodorowy).

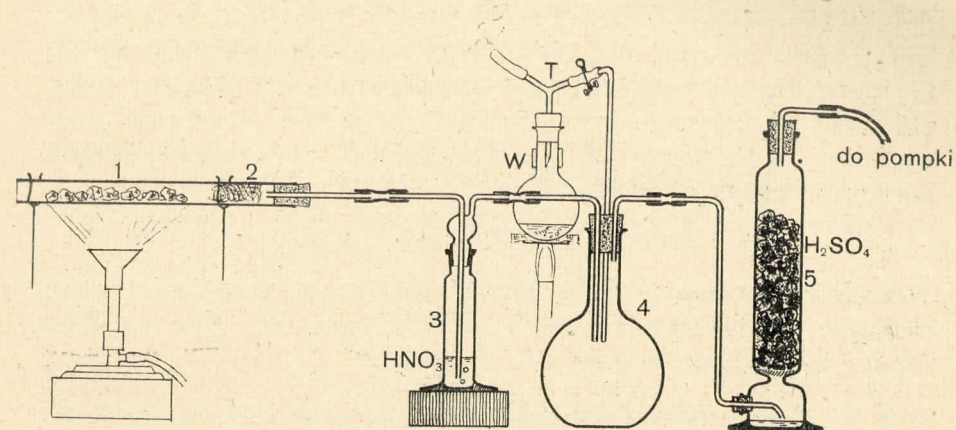
5. Tlenki azotu, które stykając się z dwutlenkiem siarki w komorach ułatwiają (przy współudziale wody) utlenianie SO_2 na H_2SO_4 , nie podlegają przy tym zużyciu (tworzy się przejściowy, nietrwały związek, prawdopodobnie o wzorze $\text{HO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{ONO}$, który rozkładając się oddaje kwas azotowy). Niewielkie ilości tlenków azotu mogą jednak ująć na zewnątrz. Stanowią one cenny materiał. Należy więc uwolnić uchodzące z komór gazy od tlenków azotu. Do tego celu służy wieża Gay-Lussaca. Tu, spływający po koksie kwas siarkowy chwyta i rozpuszcza tlenki azotu. Roztwór ten, przeniesiony do wieży Glovera, znowu oddaje tlenki azotu gazom dopływającym z pieców.



Rys. 82.

Na rys. 82 wyobrażone są schematycznie wszystkie opisane wyżej części aparatury, czynnej podczas fabrykacji kwasu siarkowego metodą komorową.

Doświadczenie 56. Otrzymywanie kwasu siarkowego metodą komorową. Zestawiamy aparaturę, jak wskazano na rys. 83. Na rysunku oznaczono liczbą 1 ogniotrwałą rurkę szklaną. W rurce umieściliśmy drobne kawałeczki piritu i luźny zwitek azbestu (2). Do płuczki (3) nalaliśmy stężonego kwasu azotowego. Kolbę (4) zaopatrzyliśmy korkiem gumowym o trzech wylotach. Połączyliśmy ją a) z kolbą w, w której znajduje się trochę wody; b) z cylindrem (5), napełnionym kawałeczkami koksu, oblanymi stężonym kwasem siarkowym. Cylinder łączymy z pompką wodną (ssącą).



Rys. 83.

Ogrzewamy wodę w kolbie. Para uchodzi przez lewe odgałęzienie rurki T. Prawe zamknęliśmy ściskaczem.

Uszczelniamy aparat. Puszczamy w ruch pompkę. Ogrzewamy i zapalamy pirit. Gdy wodę doprowadzimy do wrzenia, puszczamy strumień pary do kolby (4) i zamykamy ściskaczem lewe ramie rurki T. Po 5–10 minutach zatrzymujemy pompkę. Zdejmujemy kolbę (4) z korka. Zawartość kolby opłukujemy wodą. Do roztworu dolewamy BaCl_2 . Osad siarczanu barowego świadczy o tym, że otrzymaliśmy kwas siarkowy.

Aparat nasz jest szklanym modelem fabryki kwasu siarkowego, pracującej metodą komorową. Porównaj poszczególne części aparatury z częściami, wyobrażonymi na schematycznym rys. 82.

99. Własności kwasu siarkowego.

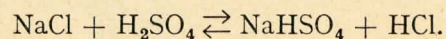
Techniczny, nieoczyszczony kwas siarkowy jest to oleista ciężka ciecz, ciemno zabarwiona wskutek obecności zwęglonych substancji organicznych. Najczystszy kwas siarkowy (ciężar właściwy 1,84) jest cieczą bezbarwną.

Temperatura wrzenia kwasu 93–96%-owego wynosi 338°.

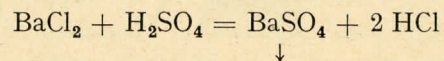
Mała lotność kwasu siarkowego, w porównaniu z innymi kwasami, ma duże znaczenie techniczne. Reakcja, zachodząca pomiędzy kwasem i solą innego kwasu, nosi cechy reakcji odwracalnej. Gdy jednak lotność jednego kwasu jest większa (np. HCl w porównaniu z H_2SO_4), kwas lotny opuszcza środowisko reakcji, tworzy się sól kwasu mniej lotnego. Na małej lotności H_2SO_4 oparta jest metoda fabrykacji kwasu solnego:



również azotowego, octowego i wielu innych. Oczywiście, wspomniana wyżej reguła nie znajduje zastosowania wówczas, gdy bierzemy nie kryształy, lecz roztwory wodne soli. Dopóki lotny, rozpuszczalny w wodzie kwas nie nasyci roztworu, dopóty reakcja nosi cechy reakcji odwracalnej. W rozcieńczonym roztworze wodnym soli kamiennej i kwasu siarkowego panuje równowaga



Wszakże inny jeszcze czynnik fizyczny może nadać reakcji soli i kwasu charakter nieodwracalny nawet w roztworze wodnym. Jest nim duża różnica rozpuszczalności obu soli. Przykład:



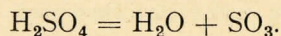
Kwas siarkowy posiada bardzo wysokie ciepło rozpuszczania. Jeżeli chcemy rozcieńczyć stężony kwas siarkowy wodą, powinniśmy wlewać kwas do wody, nigdy odwrotnie. Nalana na kwas warstwa wody wrze, a przez to porywa i rozpryskuje kwas narażając eksperymentatora na ciężkie oparzenia.

Znamy już dobrze osuszające działanie kwasu siarkowego na gazy.

Kwas siarkowy odbiera wodę uwodnionym kryształom. Uwodnione siarczany miedziowy i żelazawy $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ i $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ oddając wodę rozsypują się w stężonym kwasie siarkowym na drobne, bezwonne i bezbarwne kryształy CuSO_4 i FeSO_4 . U.

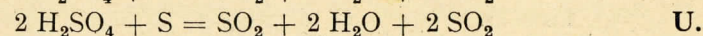
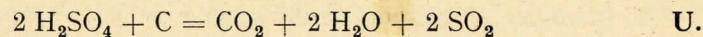
Stężony kwas siarkowy zwęгла papier, drzewo i cukier. U. Związki te w zetknięciu z kwasem ulegają rozkładowi, powstają wówczas związki zawierające coraz więcej węgla i coraz mniej wodoru i tlenu; z tych dwu pierwiastków tworzy się woda, która rozcieńcza kwas siarkowy.

Stężony kwas siarkowy ogrzany dymi, rozkłada się bowiem

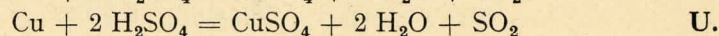
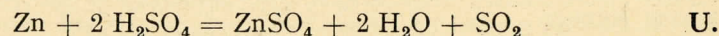


Rozkład ten w 410° jest prawie całkowity. W rozdziale 7 (§§ 72, 74) poznaliśmy utleniające działanie kwasu siarkowego na bromki i jodki.

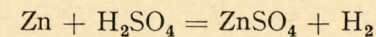
W podwyższonej temperaturze węgiel, siarka a z metali cynk, miedź i inne redukują kwas siarkowy, powstaje przy tym woda i dwutlenek siarki



albo



Wiemy już, że z rozcieńzonego kwasu siarkowego żelazo, cynk i wiele innych metali wydzielają wodór

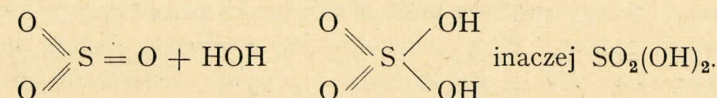


100. Wzór strukturalny kwasu siarkowego.

W dwutlenku siarki siarka jest pierwiastkiem cztero-, w trójtlenku sześciowartościowym



Jeżeli zważymy, że przyłączenie wody do trójtlenku siarki nie może zmienić wartościowości siarki, tedy kwas siarkowy otrzyma wzór strukturalny



101. Zastosowanie kwasu siarkowego.

Wielkie ilości kwasu siarkowego zużywał dawniej przemysł chemiczny na fabrykację sody (metodą Leblanca). Dziś głównym spożywcą kwasu siarkowego jest przemysł nawozów sztucznych: superfosfatu i siarczanu amonowego. Poza tym zużywają duże ilości kwasu siarkowego: rafinacja ropy, fabrykacja materiałów wybuchowych (nitrogliceryny, piroksyliny), fabrykacja barwników anilinowych, wyrób siarczanu sodu, kwasu azotowego, solnego, octowego.

Zwykle, wymienione wyżej gałęzie przemysłu chemicznego, produkują na miejscu potrzebne im ilości kwasu siarkowego. Drobna tylko jego część znajduje się w handlu. Wszechświatowa produkcja H_2SO_4 bezpośrednio przed wojną wynosiła 8–10 milionów ton rocznie; z tego 2,5 miliona przypadało na Stany Zjednoczone Ameryki Północnej, 1,75 miliona na Niemcy.

Polska wyprodukowała w r. 1922 197 425 ton

w r. 1925 232 060 „

w r. 1926 210 347 „

w r. 1928 193 000 „

w r. 1933 100 000 „

w r. 1934 106 000 „ kwasu siark. 63,4%.

102. Siarczany.

W przyrodzie występują liczne siarczany, zarówno uwodnione, jak i bezwodne. Jako produkty parowania jezior słonych wydzielają się siarczany sodu i potasu, jak tenardyt Na_2SO_4 , arkanit K_2SO_4 i glazeryt $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3 \text{K}_2\text{SO}_4$.

Ważną grupę stanowią siarczany wapnia, strontu, baru i ołowiu: anhydryt CaSO_4 , celestyn SrSO_4 , baryt BaSO_4 i anglezyt PbSO_4 . Są to minerały o wyglądzie niemetalicznym (porównaj pirit), o rysie białej, twardości około 3. Celestyn, baryt i anglezyt tworzą na niektórych złożach piękne kryształy, a w szczególności baryt odznacza się mnogością postaci, w jakich występuje. Barwa anhydrytu bywa biała lub szarawa, celestyn ma niekiedy piękną barwę niebieską, baryt odznacza się różnaitością barw i pod tym względem może się mierzyć z fluorytem.

Anglezyt tworzy zwykle piękne, bezbarwne i przezroczyste kryształy w próżniach galeny. Baryt odznacza się względnie dużym ciężarem właściwym (4,3—4,7) w porównaniu z innymi podobnymi do niego minerałami, jak kalcyt (2,6—2,8) lub anhydryt (2,8—3,0). Baryt znajduje zastosowanie jako biała farba; dawniej (ostatnio w czasie wielkiej wojny) był używany na dużą skalę do fałszowania mąki ze względu na swój duży ciężar właściwy i trudną rozpuszczalność w kwasach. Wśród uwodnionych siarczanów napotyamy całą grupę prostych lub złożonych siarczanów potasu, sodu, magnezu, wapnia, charakterystyczną dla złóż soli potasowych (występujących u nas we Wschodniej Małopolsce) i najbardziej rozpowszechniony uwodniony siarczan wapnia — gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Towarzyszy on stale wraz z anhydrytem złożom solnym, a poza tym występuje samodzielnie, np. pomiędzy Wiślicą, Buskiem i Pińczowem oraz na Podolu.

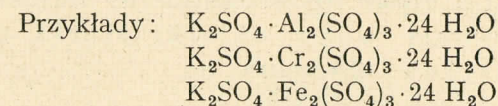
Gips jest minerałem bezbarwnym, miękkim (tw. 2). Kryształy są nieraz bardzo dużych wymiarów, łupią się doskonale równolegle do jednej płaszczyzny (łupliwość blaszkowa). Ziarnisty gips nazywa się alabastrem i bywa niekiedy różowawy; używa się go do wyrobu przedmiotów ozdobnych (alabaster z Żurawna nad Dniestrem, alabastry włoskie). Do tegoż celu służą piękne odmiany włóknistego gipsu, odznaczające się jedwabistym połyskiem.

Mielonego gipsu używa się w rolnictwie jako sztucznego nawozu (gipsowanie koniczyny, łąk).

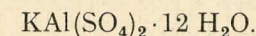
Gips ogrzany do 107° traci część wody: dwie cząsteczki gipsu tracą trzy cząsteczki wody. Powstaje siarczan $(\text{CaSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Mieszanina $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $(\text{CaSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i CaSO_4 tworzy z wodą masę plastyczną,

która w krótkim czasie twardnieje. Mieszaniny tej używa się do odlewów, sztukaterii, opatrunków chirurgicznych. Gips „przepalony“, to znaczy wyprażony do całkowitej utraty wody, nie nadaje się do wspomnianego wyżej użytku, albowiem pochłania wodę bardzo powoli. Nazywamy go wtedy „martwym“ gipsem. Gips jest solą bardzo mało rozpuszczalną w wodzie, natomiast kizeryt $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i inne uwodnione siarczany magnezu należą do soli dobrze rozpuszczalnych, podobnie jak sól glauberska $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Kizeryt występuje w złożach solnych.

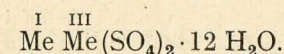
Siarczany łatwo tworzą sole podwójne, to znaczy z roztworu wodnego mogą powstawać podczas odparowywania kryształy mieszane, w których skład wchodzi obok wody siarczany dwóch metali. Podwójne siarczany metali alkalicznych i trójwartościowych metali, jak glinu, chromu, żelaza, nazywamy ałunami. Na jedną cząsteczkę siarczanu alkalicznego przypada w ałunie jedna cząsteczka siarczanu metalu trójwartościowego i 24 cząsteczki wody.



Ałunom dajemy także wzór prostszy np.



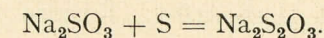
Ogólny wzór ałunów:



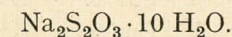
Ałuny krystalizują w pięknych ośmiościennych kryształach. Ciemnofioletowy kryształ ałunu chromowego, zanurzony w nasycenym roztworze ałunu glinowego, wzrasta dalej pokrywając się warstwą bezbarwną $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. U. Podobnie zachowują się względem siebie i inne ałuny.

103. Tiosiarczan sodowy.

Siarczyny sodowy w roztworze wodnym jest solą nietrwałą. Tlen powietrza utlenia tę sól na siarczan sodowy $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4$. Roztwór siarczyny sodowego, gotowany przez dłuższy czas z rozdrobnioną subtelnie siarką, ulega podobnej zmianie.

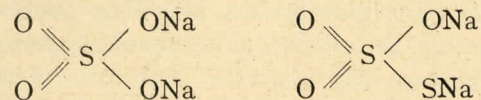


Z roztworu krystalizuje tiosiarczan sodowy 10-wodny



N.

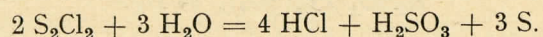
Możemy uważać tiosiarczan sodowy za siarczan, w którym jeden atom tlenu został zastąpiony przez atom siarki (porównaj HOH i HSH. NaOH i NaSH).



Tiosiarczan sodowy pochłania chlor (neutralizuje np. szkodliwe działanie na bieliznę nadmiaru chlorku bielącego); używany jest w praktyce fotograficznej do rozpuszczania (usuwania) nie rozłożonego chlorku lub bromku srebra, pozostałego w emulsji światłoczułej po wyświetleniu płyty. Proces ten nazywa się utrwalaniem kliszy.

104. Chlorki siarki.

Dwuchlorek siarki i inne chlorki siarki są cieczami obficie rozpuszczającymi siarkę. S_2Cl_2 używa się w technice do wulkanizowania kauczuku. Pod wpływem wody chlorki siarki ulegają całkowitemu rozkładowi (hydrolizie) np.:



Łatwa i nieodwracalna hydroliza związków z chlorem odróżnia niemetale od metali.

105. Selen Se i tellur Te.

Tellur (Te) został wykryty w r. 1782 przez Müllera von Reichensteina, selen (Se) w r. 1817 przez J. J. Berzeliusa. Tellur występuje obok srebra, złota, ołowiu, antymonu, bizmutu w rudach Saksonii, Siedmiogrodu, Altaju. Selen jako domieszka siarki odkryty został w komorach pyłowych, używanych do fabrykacji kwasu siarkowego. W przeciwieństwie do siarki, selen i tellur przewodzą prąd elektryczny. Połączenia selenu i telluru są analogiczne do połączeń siarki. Fizyczne własności selenu i telluru podane są nieco niżej w tablicy 9.

106. Zestawienie pierwiastków rodziny tlenu i siarki.

Do rodziny siarkowców należy tlen. Podobnie jak fluor w grupie chlorowców, lit w grupie metali alkalicznych, tak tlen odróżnia się swymi własnościami od siarkowców. Różnica zaznacza się jeszcze wyraźniej niż w tamtych grupach.

Wszystkie pierwiastki grupy tlenu są dwuwartościowe względem wodoru. Występują one w związkach jako typowe niemetale.

Fizyczne własności i ciepło łączenia się z wodorem podlegają zwykłemu stopniowaniu, w miarę jak się posuwamy od mniejszych ciężarów atomowych ku większym. Podobną zależność zauważyliśmy w innych rozpatrzonych dotąd grupach.

Tablica 9. Własności fizyczne pierwiastków grupy siarki.

	Ciężar atom.	Temperat. topnienia	Temp. wrzenia	Ciężar wł. ciała stał. g/cm ³	Barwa ciała stał.
Tlen . . .	16,0000	— 218,9°	— 182,96°	1,43	białonieb.
Siarka . .	32,06	112,8° 119,25°	444,5°	1,96—2,07	żółta
Selen . . .	78,96	220,2°	688°	4,28—4,80	czzerw.-brun.
Tellur . .	127,61	452°	1390°	6,25	srebrzysta

Do siarkowców należy pierwiastek, odkryty w lipcu 1898 r. przez Skłodowską-Curie, promieniotwórczy polon. Jego ciężar atomowy jest większy od ciężaru atomowego telluru.

Rozdział 10.

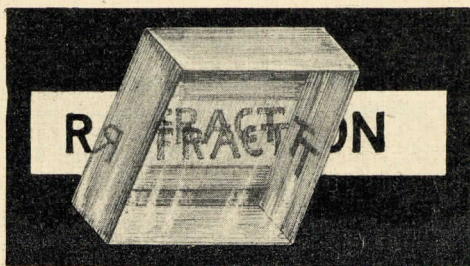
PIERWIASTKI GRUPY WAPNIA. MAGNEZ. BERYL.

WAPŃ Ca.

107. Związki wapnia spotykane w przyrodzie.

Związki wapnia są w przyrodzie bardzo rozpowszechnione. Wapń co do ilości w skorupie ziemskiej zajmuje wśród pierwiastków piąte miejsce (po żelazie, a przed sodem), osiągając 3,4% wagowych. W hydrosferze (wodzie oceanów, mórz, jezior i rzek) ilość wapnia jest oceniana na 0,05% wag., co go stawia w jednym rzędzie z siarką i potasem. Wapń nagromadza się w wielu organizmach tworząc szkielety i muszle, złożone z węglanu wapnia; mięczaki, ramienionogi, jeże morskie, koral, szkarłupnie, robaki zawierają nieraz powyżej 10% węglanu wapnia. Głównymi organizmami nagromadzającymi węglan wapnia są otwornice, algi i bakterie. One to przyczyniają się do powstawania ogromnych nieraz złóż najpospolitszej skały wapiennej, tzw. wapienia zbitego. Oprócz tego jednak węglan wapnia wydziela się również w przyrodzie na drodze nieorganicznej, bezpośrednio z roztworu wodnego. W nieobecności organizmów żyjących, w bardzo słonych jeziorach, wydziela się siarczan wapnia pod postacią anhydrytu CaSO_4 lub gipsu $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Skały wybuchowe zawierają fosforan wapnia w nie-

wielkich ilościach pod postacią minerału apatyty, zawierają go również kości i zęby; znajdujemy go w szkieletach gąbek. Z tych szczątków organicznych powstają fosforyty. W szczelinach skał wapiennych różnego rodzaju, a również w piaskowcach, w których ziarna kwarcu zlepione są spoiwem wapiennym, powstają często kryształy kalcytu. Jest to jedna z krystalicznych odmian węglanu wapnia CaCO_3 . Minerale kalcyt, bardzo rozpowszechniony, odznacza się wielką mnogością kształtów krystalicznych. Znane są romboedry (skośne sześciany), słupy, blaszki, tabliczki i ostro zakończone kryształy kalcytu. Wszystkie te, nadzwyczaj urozmaicone postacie mają jako wspólną cechę łupliwość romboedryczną, tj. rozpadają się na skutek uderzenia na romboedry. Tę cechę kalcytu opisał już Erazm Bartholin w r. 1669



Rys. 84.

razem ze zjawiskami dwój-
łomności optycznej i innymi
własnościami fizycznymi. Opis
ten można uważać za pierw-
sze systematyczne badania
z dziedziny krystalografii fi-
zycznej. Do doświadczeń użył
Bartholin niezmiernie czyste-
go i przezroczystego kalcytu,
pochodzącego z Islandii (spa-
tu islandzkiego). „Przedmioty,

ogłądane przez kryształ nie dają, jak u innych ciał przezroczystych pojedynczego, załamane obrazu, lecz pojawiają się podwójnie”. Doświadczenie Bartholina stanowiło podstawę do dalszych klasycznych badań Huyghensa nad optyką kryształów. Utarło się powiedzenie, że historia kalcytu jest historią mineralogii.

Dzięki niezmiernie silnej dwójłomności (patrz rys. 84) kalcyt służy do wyrobu przyrządów polaryzacyjnych¹, używanych do celów naukowych i praktycznych.

Skały złożone z drobnych kryształków kalcytu, niedostrzegalnych gołym okiem, nazywają się wapieniami. Tworzą się one na dnie oceanów z cząstek wapiennych pochodzenia organicznego (szczątków roślinnych i zwierzęcych) oraz z osadów, strąconych z wody morskiej. Pierwotnie powstaje il wapienny, zaściełający na ogromnych przestrzeniach dno oceanu i twardniejący z biegiem czasu pod ciśnieniem. Istnieje wiele odmian wapieni: zwykły wapień zbity, jasnoszary lub żółtawy, ciemny lub nawet czarny wapień, zawierający związki orga-

¹ Patrz podręczniki fizyki.

niczne, wapień bitumiczny, bardzo bogaty w związki smoliste, wapień skalisty, zawierający domieszkę krzemionki, wapień dolomityczny z domieszką węglanu magnezu, wapień żelazisty, wapień muszlowy i wapień koralowy. Skały wapienne o znacznej zawartości gliny nazywamy marglami. Kreda jest czystym wapieniem pochodzenia słodkowodnego. Ozdobne wapienie, odznaczające się pięknymi kolorami lub rysunkiem, bywają używane do celów dekoracyjnych (marmury kieleckie). Ściśle zaś mówiąc marmurami nazywamy tylko wyraźnie krystaliczne skały przeobrażone, powstałe z wapieni.

Skały wapienne w Polsce są bardzo rozpowszechnione. Pasma Krakowsko-Wieluńskie, Góry Świętokrzyskie, okolice Miechowa, Tatry, Lubelszczyzna, Podole, dostarczają nam licznych przykładów. W grotach wapiennych Ojcowa powstają przez krystalizację roztworów wapiennych stalaktyty.

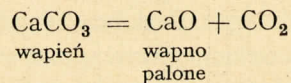
Węglan wapnia występuje nieraz w drugiej odmianie polimorficznej jako aragonit, o zupełnie odmiennej krystalizacji i nieco innych własnościach. Np. aragonit ma twardość równą 3,5 do 4, kalcyt zaś tylko 3. Zarówno kalcyt, jak i aragonit burzą się polane kwasami rozpuszczając się i wydzielając dwutlenek węgla, jednakże aragonit czyni to powolniej od kalcytu. Aragonit wydziela się z roztworów gorących, np. w Karlowych Warach w Czechach, tworząc tzw. kamień szpruflowy lub kuleczkowaty grochowiec. Stwierdzono, że skorupy niektórych muszli zbudowane są z aragonitu.

Dolomit jest węglanem wapnia i magnezu. Występuje również jako skała. Prócz tego znajdujemy wapień jako składnik bardzo wielu innych minerałów: fluorytu CaF_2 , anhydrytu i gipsu, bardzo wielu krzemianów (skalenie, hornblendy, augity, granaty).

Kalcyt jest naczelnym minerałem całej grupy węglanów z nim izomorficznych, do której zaliczamy magnezyt MgCO_3 , syderyt FeCO_3 , smitsonit ZnCO_3 , dialogit MnCO_3 . Aragonit ma znów swoją grupę, złożoną ze stroncjanitu SrCO_3 , wityrytu BaCO_3 i cerusytu PbCO_3 . Istnienie takich zależności wskazuje na podobieństwo wapnia z jednej strony z magnezem, żelazem, cynkiem i manganem, z drugiej zaś — ze strontem, barem i ołowiem. Podobieństwo to ujawnia się i w tym, że w każdym z tych minerałów mogą występować domieszki pierwiastków, wchodzących w skład innych węglanów tej samej grupy mineralogicznej. A więc np. polski aragonit ze Śląska, zwany tarnowicytem, zawiera do 9% węglanu ołowiu.

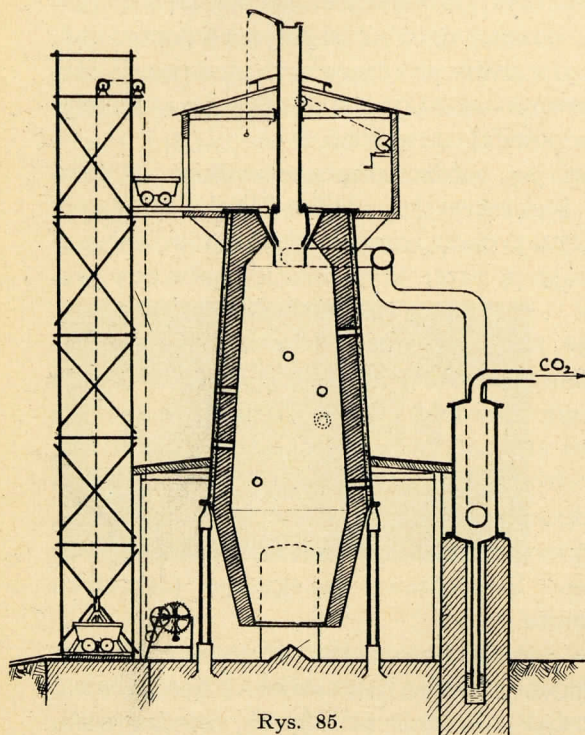
108. Wapno.

Od dawna już wapienie używane są do wytwarzania wapna. Wapienie w wysokich temperaturach rozkładają się na tlenek wapnia i dwutlenek węgla



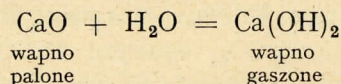
Reakcję wypalania wapna możemy brać za przykład reakcji endotermicznej. Jest ona także typową reakcją odwracalną.

Prężność rozkładu, czyli dysocjacji CaCO_3 , innymi słowy prężność wytwarzającego się z rozkładu wapieni CO_2 , wzrasta wraz ze wzrostem temperatury — (równa się ona ciśnieniu atmosferycznemu w 825°). Prażenie wapieni, połączone z usuwaniem CO_2 , doprowadza do całkowitego ich rozkładu. Do usuwania dwutlenku węgla posługujemy się prądem powietrza.



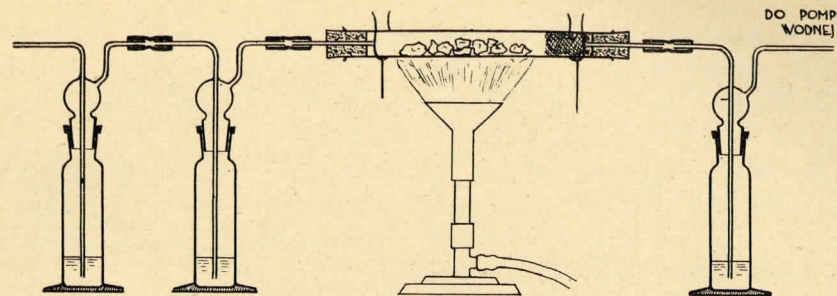
Rys. 85.

Tlenek wapnia nosi w technice nazwę wapna palonego. Czysty tlenek wapnia chciwie chłonie wodę i tworzy wodorotlenek wapnia.



Reakcja ta jest silnie egzotermiczna, stąd nazwa „gaszenie wapna”. U.

Rys. 85 wyobraża piec do wypalania wapna w tej postaci, w jakiej stosowany jest w cukrowniach; cukrownie zużywają sporo wapna do oczyszczania soku buraczanego. Piec zbudowany jest z szamoty, opancerzony żelazem, opatrzonego w komin czynny tylko wtedy, gdy rozpalamy piec (drzewem i koksem). Ruchomy dzwon służy do napełniania ogrzanego już pieca wapieniem i koksem (koksu około 10% ogólnej masy). Pompa ssąca wyciąga dwutlenek węgla, którego duże ilości potrzebne są w cukrowni do saturacji (nasywania) soku nawapnionego



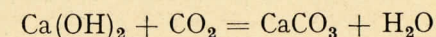
Rys. 86.

Doświadczenie 57. Rozkład węglanu wapnia. Prażymy węglan wapnia w rurce z trudnotopliwego szkła przepuszczając przez nią strumień powietrza, pozbawionego CO_2 (rys. 86). Powietrze, wychodzące z rurki, zawiera dwutlenek węgla, co możemy stwierdzić przepuszczając je przez płuczkę z wodą wapienną. Po ostudzeniu rurki wysypujemy jej zawartość do zlewki i zwilżamy wodą. Stwierdzamy przy pomocy roztworu fenoloftaleiny silnie zasadowy charakter roztworu.

Równowaga pomiędzy wodorotlenkiem wapniowym stałym i jego roztworem wodnym w 18° jest osiągnięta, gdy w 100 cm^3 wody rozpuści się $0,17 \text{ g Ca(OH)}_2$ (nasycony roztwór Ca(OH)_2 nazywamy wodą wapienną). Wodorotlenek wapniowy jest zasadą mało rozpuszczalną w wodzie. Dlatego w technice bywa używany w postaci mleka wapiennego, a więc roztworu nasyconego, zmieszanego z nadmiarem stałego wodorotlenku. Otrzymywanie wapna palonego i jego gaszenie nie jest kosztowne, dlatego też wapno ma wielkie znaczenie w technice, jako tania zasada.

W rolnictwie wapna gaszonego używamy do meliorowania gruntów kwaśnych i zlewnych (wapnowanie). W przemyśle chemicznym rolę wapna można porównać (co do rozległości zastosowań) z rolą kwasu siarczanego. Wapna używa się w metalurgii żelaza jako topnika, używa się go do wyrobu szkła, sody, amoniaku, karbidu, nawozów sztucznych, chlorku bielącego; do dezynfekcji ścieków, do osuszania gazów, w cukrownictwie do odkwaszania i czyszczenia soku buraczanego, do wyrobu powietrznej zaprawy murarskiej; wapno wchodzi też w skład zaprawy wodnej.

Zaprawa murarska jest mieszaniną wapna gaszonego, piasku i wody. Zaprawa tężeje przy wysychaniu spajając w ten sposób cegły. Po pewnym czasie twardnieje, gdyż wapno przyłącza dwutlenek węgla z powietrza

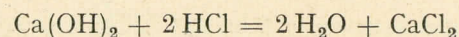


Proces ten zachodzi bardzo powoli; dwutlenek węgla przenika stopniowo w coraz głębsze warstwy muru dzięki piaskowi, który przyczynia się do zwiększenia porowatości zaprawy; suchość powietrza i duża w nim zawartość CO_2 przyspieszają proces twardnienia.

Jak można wytłumaczyć pojawienie się w świeżo wykonanych pomieszczeniach wilgoci na suchych tynkach, po kilku dniach zamieszkania? Spalanie koksu w świeżo wykonanych pomieszczeniach przyspiesza proces twardnienia (dlaczego?).

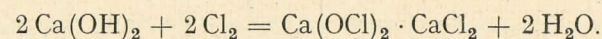
Cement portlandzki przyrządza się z margli (wapieni zawierających glinę) lub z mieszaniny wapienia i 25–30% gliny. Mieszaninę tę praży się a następnie miele na drobny proszek. Cement przyłącza wodę i twardnieje bez udziału dwutlenku węgla. Twardnieje również pod wodą, stąd wynika zastosowanie cementu jako zaprawy wodnej.

109. Z działania wodorotlenku wapnia na kwas solny otrzymujemy chlorek wapnia.



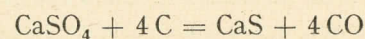
Chlorek wapnia krystalizuje z sześcioma cząsteczkami wody $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; o właściwościach osuszających CaCl_2 była mowa w rozdziale 4 (§ 44). Chlorku wapnia używa się do zwalczania kurzu (wilgotnieje na powietrzu), do chłodzących mieszanin, jako środka przyspieszającego twardnienie cementu.

Działając chlorem gazowym na wodorotlenek wapnia otrzymać można chlorek bielący



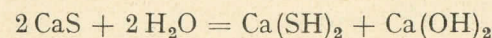
Podchloryn wapnia, czyli chlorek bielący, jest związkiem bardzo nietrwałym, łatwo oddającym chlor, stąd jego zastosowanie do bielienia, dezynfekcji ulic i ścieków; niszczy on niektóre gazy bojowe (np. iperyt).

Z siarczanu wapnia (gipsu) otrzymujemy, prażąc go z węglem, siarczek wapniowy, CaS



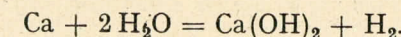
Naświetlony siarczek wapnia fosforyzuje w ciemności.

Siarczek wapnia w zetknięciu z wodą rozkłada się (hydrolizuje)



110. Wapń jako metal.

Ze stopionego chlorku wapnia otrzymuje się metaliczny wapń metodą elektrolizy. Otrzymał go po raz pierwszy Davy w r. 1808. Wapń jest metalem srebrzysto-białym, łatwo tracącym na powietrzu połysk (patrz potas i sól), twardym; daje się strugać i toczyć. Topi się w temperaturze 848° . Ciężar właściwy wapnia wynosi 1,54. Ciężar atomowy 40,08. Wapń we wszystkich swych związkach jest pierwiastkiem dwuwartościowym. Wapń metaliczny rozkłada wodę



W tlenie wapń spala się tworząc tlenek wapnia CaO , w azocie — azotek Ca_3N_2 . Z wodorem łączy się w wysokiej temperaturze na wodorek CaH_2 .

STRONT Sr i BAR Ba.

111. Wysoce podobne do wapnia są pierwiastki stront (Sr) i bar (Ba).

Stront występuje w przyrodzie jako węglan SrCO_3 (minerał stroncyjanit) i jako siarczan SrSO_4 (celestyn).

Analogicznymi minerałami baru są witeryt BaCO_3 i baryt BaSO_4 . Stront i bar występują w skorupie ziemskiej w bardzo niewielkich ilościach; w ogólnym zestawieniu pierwiastków według ilości znajdujemy stront na 22., bar zaś — na 17. miejscu. Oprócz wymienionych już minerałów, stanowią oba te pierwiastki bardzo częstą domieszkę skał magmatycznych (średnio 0,055% BaO i 0,022% SrO). To rozproszenie jest dla strontu i baru bardzo charakterystyczne. Prócz tego znajdują się one nieraz w wodach mineralnych. Ilekroć spotykają się roztwory zawierające bar, z wodami zawierającymi kwas siarkowy, następuje strącenie barytu BaSO_4 . Tak np. tworzy się baryt w źródłach w Karlowych Warach, Cieplicach, w Plombières we Francji. W Lautental w Harcu ilość barytu wydzielanego dziennie jest oceniana na 20 kg. Największe złoża barytu znajdują się w Niemczech; w Polsce spotykamy baryt jako minerał towarzyszący złożom miedzi i galeny w Kieleckim, razem z siarką w Swoszowicach pod Krakowem, w wapieniach śląskich i wreszcie w Tatrach.

Stront wchodzi w skład szkieletów niektórych żyłówek oceanicznych. W łożach wapiennych na dnie oceanów znajdujemy niewielkie domieszki strontu.

Siarczan strontu, celestyn, towarzyszy siarce złóż sycylijskich.

Przy tlenie omówiliśmy zastosowanie tlenku i nadtlenu barowego (§ 12). Chlorek baru jest odczynnikiem na rozpuszczalne siarczany. U. Woda barytowa, czyli nasycony roztwór $\text{Ba}(\text{OH})_2$, jest zasadą mocną i lepiej od $\text{Ca}(\text{OH})_2$ rozpuszczalną. Znajduje zastosowanie w laboratorium. Związki baru są trujące.

Doświadczenie 58. Zabarwienie płomienia przez lotne sole wapnia, strontu i baru. Na druciku platynowym (patrz dośw. 49) wprowadzamy do bezbarwnego płomienia palnika Bunsena chlorki wapnia, strontu, baru.

Obserwujemy właściwe solom wapnia ceglaste zabarwienie płomienia i charakterystyczne dla strontu zabarwienie karminowe, dla baru zielone.

Siarczek baru fosforyzuje po naświetleniu, a tworzy się z siarczanu baru i węgla (porównaj wapń). Łatwo reaguje z wodą (jak siarczek wapnia).

Lotne sole strontu i baru (azotany) używane są w technice ogni bengalskich.

Wodorotlenek strontu znajduje zastosowanie w cukrownictwie.

112. Zestawienie pierwiastków grupy wapnia.

Ważne pod względem teoretycznym są stopniowe zmiany własności i stałych fizycznych wapniowców w kolejności

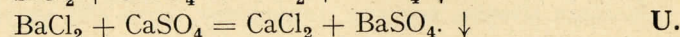
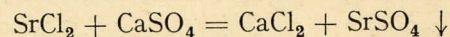
Ca, Sr, Ba.

Tablica 10. Własności fizyczne wapniowców.

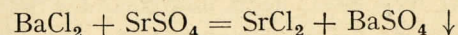
	Ciężar at.	Ciężar wł.	Temp. topn.	Barwa
Wapń	40,08	1,54 g/cm ³	848°	srebrzysto-biała
Stront	87,63	2,60	797°	
Bar	137,36	3,7	658°	

Rozpuszczalność wodorotlenków wzrasta w kolejności: Ca, Sr, Ba. Wręcz odwrotnie, rozpuszczalność siarczanów maleje w tej samej kolejności.

Nasycony wodny roztwór siarczanu wapniowego, tzw. woda gipsowa, wytrąca z roztworów, zarówno chlorków strontu jak baru, osady siarczanów strontu i baru



Podobnie nasycony roztwór siarczanu strontu osadza z roztworu chlorku baru siarczan barowy



Wapń, stront i bar od dawna znane były jako rodzina pierwiastków. Zachowanie się tlenków tych pierwiastków względem wody (słaba

rozpuszczalność, alkaliczny odczyn) tłumaczy nam nadaną tej rodzinie nazwę metali ziem alkalicznych.

Döbereiner w roku 1829, próbując ugrupować wszystkie znane mu pierwiastki według ich podobieństwa, wyróżniał wśród nich triady (trójki), w których pierwiastek środkowy posiada ciężar atomowy równy średniej arytmetycznej z ciężarów atomowych dwóch skrajnych pierwiastków. Do takich triad zaliczył on grupę metali ziem alkalicznych.

We wszystkich związkach, w których występują pierwiastki grupy wapnia, są one dwuwartościowe. W roztworze wodnym sole wapniowców są bezbarwne. Od metali alkalicznych różnią się one mniejszą rozpuszczalnością wodorotlenków. Wiele też soli wapnia, strontu i baru należy do substancji praktycznie nierozpuszczalnych w wodzie. Do takich, w pierwszej mierze, zaliczamy węglany obojętne: CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 , poza tym siarczany SrSO_4 i BaSO_4 .

Ra d. Odkryty w grudniu roku 1898 przez Skłodowską-Curie rad ($R_a = 226,05$) pod względem własności fizycznych i chemicznych blisko jest spokrewniony z najcięższym wapniowcem, barem. Promieniotwórcze własności radu rozpatrzmy później (w rozdziale 24).

MAGNEZ. BERYL.

113. Magnez Mg.

Magnez zajmuje poczesne miejsce wśród pierwiastków, wchodzących w skład skorupy ziemskiej, gdyż ilość jego wynosi 2,00% wag., co odpowiada ósmemu miejscu (po potasie, a przed wodorem). W postaci wolnej nie występuje wcale. Wchodzi w skład krzemianów skał wybuchowych wraz z wapniem, żelazem i glinem. Należą tu takie minerały, jak oliwin $\text{MgO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, hornblendy, augity, a z grupy łuszczyków (mik) biotyt; skład chemiczny tych minerałów jest złożony (por. rozdział o krzemianach, § 183). W skałach przeobrażonych występują prócz tego i inne minerały magnezu, jak serpentyn, chloryt, talk i granaty. Są to również krzemiany po części uwodnione. Przez rozkład krzemianów pod działaniem czynników atmosferycznych, jak woda, tlen i dwutlenek węgla, powstają rozpuszczalne związki magnezu, które dostają się do wody morskiej.

Działaniu soli magnezowych przypisujemy przemianę wapieni, złożonych z samego węglanu wapnia CaCO_3 , w dolomity, zawierające oprócz węglanu wapnia i węglan magnezu. Skały dolomitowe nie dają się na pierwszy rzut oka odróżnić od wapieni, są tylko trudniej rozpuszczalne w kwasach. W Polsce wapienie dolomityczne wystę-

pują w Tatrach (Giewont), dolomit zaś na Śląsku jako skała, zawierająca minerały kruszcowe — galenę i blendę cynkową.

Znane są również złoża samego węglanu magnezu, zwanego magnezylem $MgCO_3$, w Alpach wschodnich (w Styrii i Tyrolu).

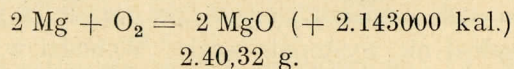
Zarówno magnezyt, jak i dolomit są blisko spokrewnione z kalcytem; kryształy ich mają taką samą łupliwość romboedryczną i podobne postacie, tylko nie tak urozmaicone.

W złożach solnych występują często bądź sole samego magnezu, jak kizeryt $MgSO_4 \cdot H_2O$, sól gorzka $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$, bądź sole złożone, w których skład wchodzi magnez: kainit $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3 H_2O$, karnalit $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6 H_2O$. Dwie ostatnie sole mają zastosowanie w rolnictwie jako nawozy potasowe. Z licznych bardzo krzemianów, zawierających magnez, przytoczymy najprostszy, enstatyt $MgSiO_3$. W skład azbestu wchodzi krzemiany złożone, zawierające magnez.

Magnez wchodzi w skład chlorofilu, czyli zieleni roślinnej.

Magnez metaliczny otrzymuje się przez elektrolizę stopionego chlorku (podobnie jak wapniowce). Jest to metal srebrzysto-biały, lekki (ciężar właściwy wynosi $1,74 \text{ g/cm}^3$), błyszczący; bywa używany do stopów z glinem. Temperatura topnienia magnezu = 650° , wrzenia 1100° . Ciężar atomowy magnezu wynosi 24,32, wartościowość II we wszystkich połączeniach. W powietrzu (zwłaszcza wilgotnym) magnez utlenia się. Rozżarzony w powietrzu spala się tworząc tlenek MgO i niewielkie ilości azotu Mg_3N_2 .

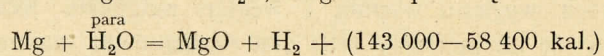
Reakcja spalania magnezu jest silnie egzotermiczna.



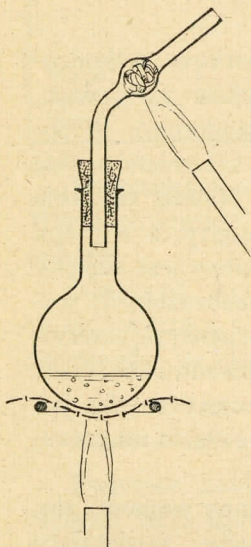
Oślepiająca reakcja spalania magnezu jest źródłem światła czynnego chemicznie. Tłumaczy to nam zastosowanie magnezu w technice fotograficznej.

Doświadczenie 59. Spalanie magnezu w atmosferze pary wodnej. Zaopatrujemy kolbę w rurkę wylotową ze szkła trudnotopliwego (rys. 87). Do kolby nalewamy wody, do rozszerzenia rurki wkładamy kłębek wstęgi magnezowej.

Doprowadzamy wodę do wrzenia. Ogrzewamy silnie rurkę z magnezem. Gdy osiągniemy temperaturę zapłonu magnezu w H_2O , magnez zapala się i rozżarza.



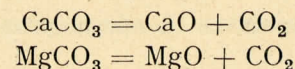
U wylotu rurki płonie zapalony wodór.



Rys. 87.

Wysokie ciepło spalania magnezu tłumaczy nam jego zastosowanie do otrzymywania niektórych pierwiastków z ich tlenków (patrz krzem § 189). Magnez jest silnym środkiem redukującym w wysokich temperaturach.

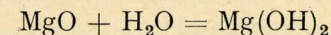
W technice tlenek magnezu, czyli magnezję paloną, otrzymuje się z rozkładu magnezytu, podobnie jak z rozkładu wapieni otrzymuje się tlenek wapnia.



Wysoka prężność dysocjacji węglanu magnezu pozwala na prowadzenie procesu w niższych temperaturach w porównaniu z węglanem wapnia.

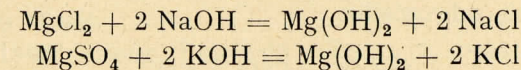
Magnezja palona, dzięki bardzo wysokiej temperaturze topnienia ($> 2500^\circ$), znajduje zastosowanie do wykładania wnętrza pieców elektrycznych.

Woda, działając chemicznie na tlenek magnezu, wytwarza wodorotlenek, substancję minimalnie rozpuszczalną w wodzie

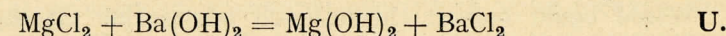


Wodorotlenek magnezu posiada słabe własności alkaliczne.

Gdy na roztwór dowolnej soli magnezowej, na przykład chlorku lub siarczanu magnezu działamy wodorotlenkiem potasu lub sodu, powstaje osad wodorotlenku magnezowego:

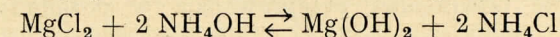


Podobnie działa na chlorek magnezu wodorotlenek barowy:



Gdy do chlorku magnezu dolejemy wodorotlenku amonowego i potem na otrzymaną zawiesinę podziałamy roztworem chlorku amonowego, zawiesina znika. U.

Dajemy reakcji postać równania chemicznego.



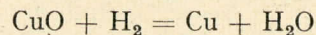
Mamy tu przykład reakcji odwracalnej (porównaj dośw. 22 i 23) odbywającej się w roztworze wodnym. Działając nadmiarem wodorotlenku amonowego możemy osiągnąć strącenie się osadu wodorotlenku magnezu. Strącanie jest tym dokładniejsze, im więcej dodamy wodorotlenku amonu. Tę obserwację możemy uogólnić. Wszelkie strącanie w roztworze jest tym dokładniejsze, im większy jest nadmiar strącającego odczynnika.

Przeciwnie, działając nadmiarem chlorku amonowego możemy wywoływać rozpuszczanie się wodorotlenku magnezowego i tworzenie się chlorku magnezu.

114. Reakcje odwracalne.

Uczeni wieku XVIII tłumaczyli sobie reakcje, zachodzące pomiędzy substancjami, — niejednakową siłą wzajemnego przyciągania się wymiennych składników tych substancji. Nazywali oni tę siłę „powinowactwem chemicznym“.

W myśl teorii powinowactwa chemicznego reakcja



odbywa się dlatego, że powinowactwo wodoru z tlenem jest większe, aniżeli miedzi z tlenem.

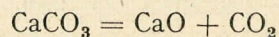
Oczywiście, reakcje odwracalne przeczą temu najprostszemu pojęciu o przyczynie wymiany.

W roku 1799 francuski uczony, Berthollet, wypowiada twierdzenie, zwane odtąd regułą Berthollet'a: na reakcję chemiczną wpływa nie tylko powinowactwo chemiczne, ale też względne stężenie reagujących ciał.

Wiele z rozpatrzonych dotąd reakcji nosi cechy zjawisk odwracalnych.

Reakcja $2\text{HgO} = 2\text{Hg} + \text{O}_2$ jest reakcją odwracalną.

Rozpatrzyliśmy w rozdziale niniejszym ważną pod względem technicznym reakcję odwracalną



Wśród ogółu reakcji chemicznych odwracalne należą do równie rozpowszechnionych, jak te, w których wyczerpują się całkowicie substancje wyjściowe, a które nazywamy reakcjami nieodwracalnymi.

Zwiększając stężenie, bądź odprowadzając wytworzone produkty, możemy reakcję odwracalną przeprowadzić w pożądanym dla nas kierunku.

115. Beryl Be.

Pierwiastkiem, blisko spokrewnionym z magnezem, jest beryl $\text{Be} = 9,02$, składnik złożonego krzemianu, występującego w przyrodzie i znanego pod tą samą nazwą berylu.

Dwie odmiany berylu: zielony szmaragd i niebieski akwamaryn znajdują zastosowanie jako drogie kamienie. Beryl jako metal odporny na wpływy atmosferyczne daje cenne stopy z glinem, niezmiernie lekkie (c. wł. berylu 1,86, gdy c. wł. glinu wynosi 2,7).

Rzadkość berylu tłumaczy nam małe rozpowszechnienie tych stopów.

Rozdział 11.

ROZTWORY WODNE. OGÓLNE ZAŁOŻENIA TEORII JONÓW

116. Temperatura zamarzania i wrzenia roztworów wodnych.

Temperatura zamarzania wody czystej wynosi 0^0 , temp. zamarzania wody morskiej jest niższa. Na naszym wybrzeżu Bałtyckim woda zamarza w $-0,4^0$, w Atlantyku w $-1,9^0$. Im więcej soli zawiera woda, tym niższą jest temperatura jej zamarzania.

W roku 1788 lekarz angielski Blagden stwierdził, że spadek temperatury zamarzania wodnego roztworu poniżej zera proporcjonalny jest do zawartości rozpuszczonej substancji. (Spostrzeżenie to jest słuszne dla roztworów rozcieńczonych).

Jeżeli w jednakowej ilości rozpuszczalnika znajduje się jednakowa liczba cząsteczek różnych ciał rozpuszczonych, wtedy roztwory nazywamy równocząsteczkowymi. Możemy otrzymywać równocząsteczkowe roztwory, odważając substancje tak, aby ilości różnych ciał, rozpuszczonych w jednakowych ilościach cieczy, miały się do siebie jak ciężary cząsteczkowe tych substancji. Oczywiście zakładamy, że te są nam znane.

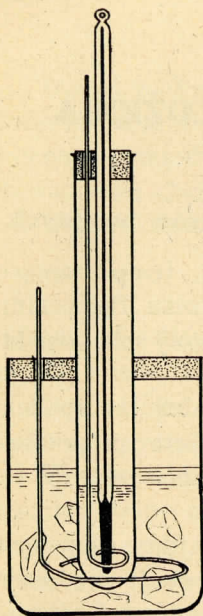
W roku 1883 uczony francuski, Raoult, ogłosił wyniki badań nad wpływem, jaki na obniżenie temperatury zamarzania pewnej ilości wody (1000 g) wywiera rozpuszczanie niewielkich ilości różnych substancji złożonych, (ilości te w żadnym razie nie powinny przekraczać 1 mola). Z doświadczeń Raoult'a wynika, że w rozcieńczonych roztworach każda cząsteczka rozpuszczonej substancji, niezależnie od jej składu chemicznego, w jednakowej mierze wpływa na obniżenie temperatury zamarzania. Innymi słowy, jednakowa liczba cząsteczek wywołuje w równych ilościach wody to samo obniżenie.

W następnym roku Raoult rozszerza wykryte prawo na inne rozpuszczalniki.

Liczne doświadczenia stwierdzają, że 1 mol substancji, rozpuszczony w 1000 g wody, obniża temperaturę jej zamarzania o $1,853^0$. Jeden mol substancji, rozpuszczony w 1000 g benzenu, obniża temperaturę krzepnięcia tej cieczy o $5,13^0$.

Podobnie inne rozpuszczalniki posiadają charakterystyczne dla każdej cieczy, a niezależne od składu substancji rozpuszczonej, cząsteczkowe obniżenie temperatury krzepnięcia.

Temperaturę zamarzania roztworów badamy za pomocą przyrządu,



Rys. 88.

zwanego krioskopem. Najprostszy krioskop wyobrażony jest na rys. 88.

Gdy wiemy, że M_x gramów ciała w 1000 g wody wywołuje zawsze obniżenie o $1,853^\circ$ i doświadczalnie stwierdzimy, że a gramów substancji rozpuszczone w 1000 g wody powoduje obniżenie Δt° ,

$$\text{to } \frac{M_x}{a} = \frac{1,853}{\Delta t},$$

$$\text{czyli } M_x = \frac{1,853 a}{\Delta t}$$

A więc na prawie Raoult'a możemy oprzeć metodę oznaczania ciężaru cząsteczkowego substancji. U.

Substancja rozpuszczona w cieczy podwyższa temperaturę jej wrzenia proporcjonalnie do stężenia.

W roku 1885 Raoult wykrywa, że wpływ ciała rozpuszczonego na podwyższenie temperatury wrzenia cieczy, równie jak w przypadku obniżenia temperatury krzepnięcia, nie zależy od chemicznej natury (składu) substancji rozpuszczonej, lecz jedynie od liczby cząsteczek, znajdujących się w roztworze.

Liczne doświadczenia stwierdzają, że jeden mol substancji rozpuszczony:

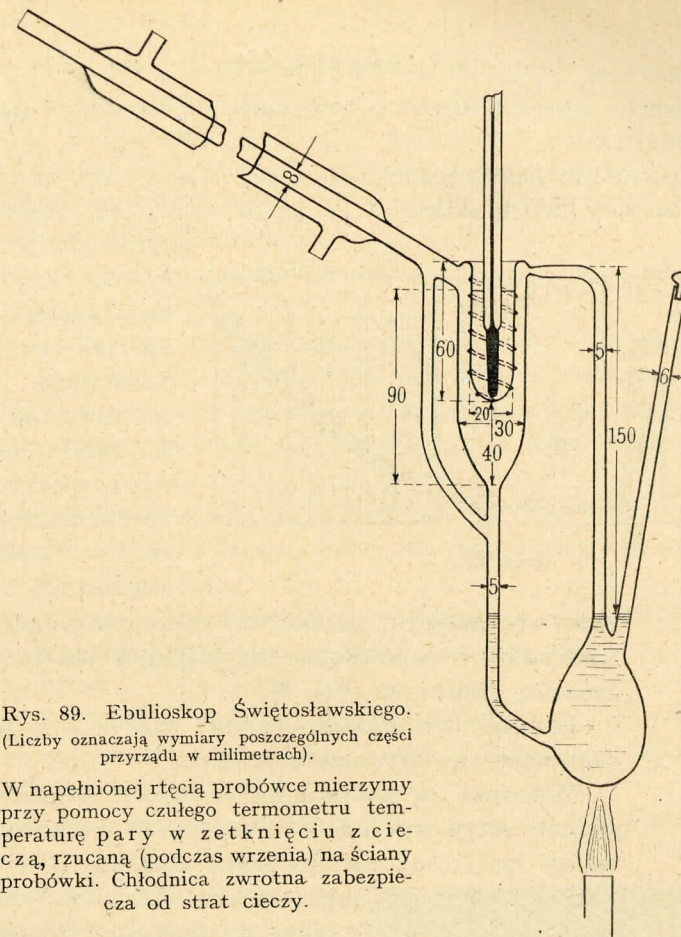
w 1000 g wody	podwyższa temp. wrzenia o $0,52^\circ$
w 1000 „ alkoholu etylowego	„ „ „ o $1,04^\circ$
w 1000 „ benzenu	„ „ „ o $2,58^\circ$

Temperaturę wrzenia cieczy oznaczamy przy pomocy przyrządów zwanych ebullioskopami. Ebullioskop wyobrażony jest na rys. 89.

Powtarzając rozumowanie, przeprowadzone wyżej w przypadku obniżenia temperatury zamarzania, mamy dla wody

$$M_x = \frac{0,52 b}{\Delta t},$$

gdzie M_x oznacza ciężar cząsteczkowy badanej substancji, 0,52 cząsteczkowe (molowe) podwyższenie temperatury wrzenia wody, b ilość gramów substancji, przypadającej na 1000 g wody, Δt zaobserwowane dla tego stężenia podwyższenie temperatury wrzenia wody.



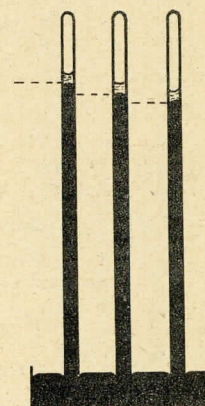
Rys. 89. Ebullioskop Świętosławskiego.
(Liczby oznaczają wymiary poszczególnych części przyrządu w milimetrach).

W napełnionej rtęcią probówce mierzymy przy pomocy czułego termometru temperaturę pary w zetknięciu z cieczą, rzucaną (podczas wrzenia) na ściany próbówki. Chłodnica zwrotna zabezpiecza od strat cieczy.

I tu także mamy metodę oznaczania ciężaru cząsteczkowego substancji.

Wiadomo skądinąd, że przesunięcie temperatur krzepnięcia i wrzenia zależy od obniżenia prężności pary cieczy, które występuje na skutek rozpuszczenia w niej obcej substancji. Na rysunku 90 uwidoczniony jest (przesadnie) wpływ stężenia roztworu na obniżenie prężności pary. Im bardziej stężony roztwór, tym większe mamy obniżenie.

Ogólna zatem postać prawa Raoult'a brzmi: Jednakowa liczba cząsteczek różnych substancji wywołuje, gdy ją rozpuścimy w określonej masie tej samej cieczy, jednakowe obniżenie prężności pary cieczy.

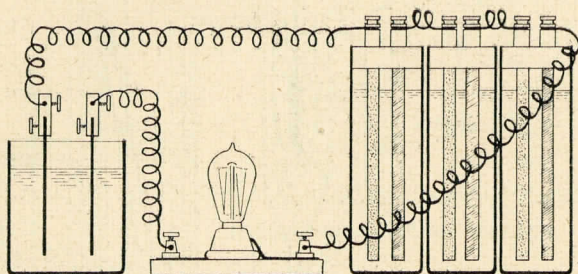


Rys. 90.

117. Teoria jonów.

Substancje, których roztwory przewodzą elektryczność nazywamy elektrolitami.

Do elektrolitów należą rozpuszczalne w wodzie kwasy, zasady i sole. Wodne roztwory takich złożonych związków węgla, jak alkohol, mocz-



Rys. 91.

nik, cukier i inne, praktycznie nie przewodzą elektryczności, podobnie jak czysta woda. Substancje, których roztwory nie przewodzą prądu, nazywamy nieelektrolitami. Przewodnictwo roztworu stwierdzamy zanurzając w nim elektrody (najlepiej platynowe) połączone z baterią akumulatorów i odpowiednio do napięcia baterii dobraną żarówką (patrz rys. 91). N.

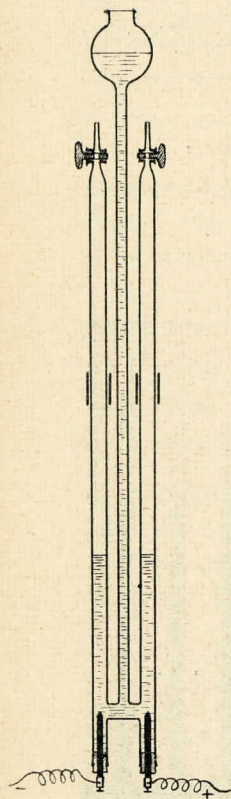
Lampka rozżarza się jedynie wtedy, gdy elektrody zanurzymy w roztworze elektrolitu.

Wyłożone w poprzednim paragrafie prawo Raoult'a słuszne jest jedynie dla nieelektrolitów. Przeciwnie, elektrolity nie stosują się do prawa Raoult'a.

Elektrolity wywołują większe obniżenie punktu zamarzania, aniżeli to w każdym przypadku wynika z liczby rozpuszczonych w danej ilości wody cząsteczek elektrolitu. U.

Doświadczenie 60. Przepuszczamy prąd elektryczny (napięcie najmniej 16 wolt, spore natężenie) przez 5-molowy roztwór chlorowodoru (kwas solny, patrz rys. 92). Przyrząd, wyobrażony na rysunku, nazywa się woltameterem.

Prąd powoduje wydzielanie się pęcherzyków gazu na obydwóch elektrodach (węglowych). W ramionach przyrządu gromadzą się dwa różne gazy; wodór poznajemy po palności, chlor po zapachu i barwie. Nad elektrodą ujemną zbiera się wodór, nad dodatnią chlor. Jeżeli zbieranie obu gazów rozpoczniemy dopiero po nasyceniu nimi elektrod i roztworu, gazy nagromadzą się w równej objętości.



Rys. 92.

Włączenie żarówki do obwodu przekona nas, że kwas solny jest dobrym przewodnikiem elektryczności, a próba krioskopowa, że anormalnie obniża temperaturę krzepnięcia wody. U.

Przewodnictwo roztworów jest zawsze połączone z wydzielaniem się na elektrodach produktów rozkładu cząsteczki.

Roztwór przewodzący prąd, gdy go badamy przy pomocy krioskopu, zachowuje się tak, jak gdyby w jednostce objętości mieścił większą liczbę cząsteczek substancji rozpuszczonej, niż równocząsteczkowe roztwory ciał nie przewodzących prądu.

Możemy przypuścić, że cząsteczka w roztworze ulega rozkładowi.

Wtedy liczba niezależnych cząsteczek musiałaby wzrosnąć, a z tym wiązałoby się posunięte dalej obniżenie temperatury zamarzania.

Rozkład ten powinien być zjawiskiem odwracalnym, odparowanie bowiem rozpuszczalnika daje nam prawie zawsze z powrotem tę samą substancję.

Jeżeli przypuścimy, że woda jest czynnikiem rozdzielającym składniki cząsteczki, to musi istnieć jakaś siła wzajemnego przyciągania, która je z powrotem łączy.

Doświadczenia z przewodnictwem roztworów wykazały rozkład cząsteczki. Produkty rozkładu cząsteczki chlorowodoru wędrowały do różnych elektrod.

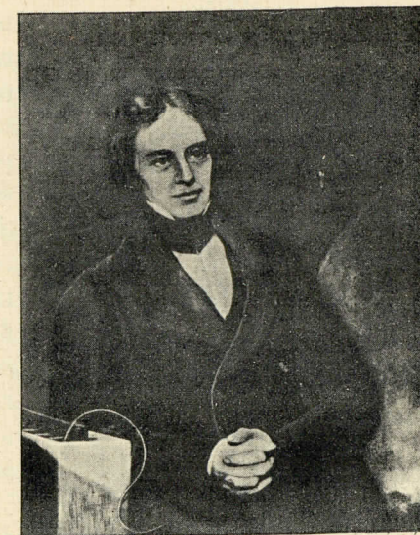
Wiemy z fizyki, że ciała o ładunkach różnych co do znaku przyciągają się wzajemnie, i przeciwnie, ciała o ładunkach tego samego znaku wzajemnie się odpychają.

Atom wodoru, powstały w roztworze z rozkładu cząsteczki chlorowodoru, dąży do elektrody ujemnej, musi zatem nieść ładunek dodatni, zaś atom chloru, jako przyciągany przez elektrodę dodatnią, musi posiadać ładunek ujemny.

Przewodnictwo roztworu tłumaczymy wędrówką naładowanych elektrycznie produktów rozkładu cząsteczki.

Z chwilą utraty ładunku, która zachodzi w momencie zetknięcia się naładowanego atomu z elektrodą, wyzwala się obojętny atom wodoru lub chloru. Atomy wodoru i chloru grupują się w końcu tworząc dwuatomowe cząsteczki H_2 i Cl_2 (gazy proste).

W roku 1834 uczony angielski, Michał Faraday, wykrył prawa,



Michał Faraday
1791–1867.

które z jednej strony wiążą ilość wydzielonych produktów z ilością zużytej elektryczności, z drugiej zaś określają zależność pomiędzy ilościami różnych ciał, wydzielonych działaniem tego samego prądu.

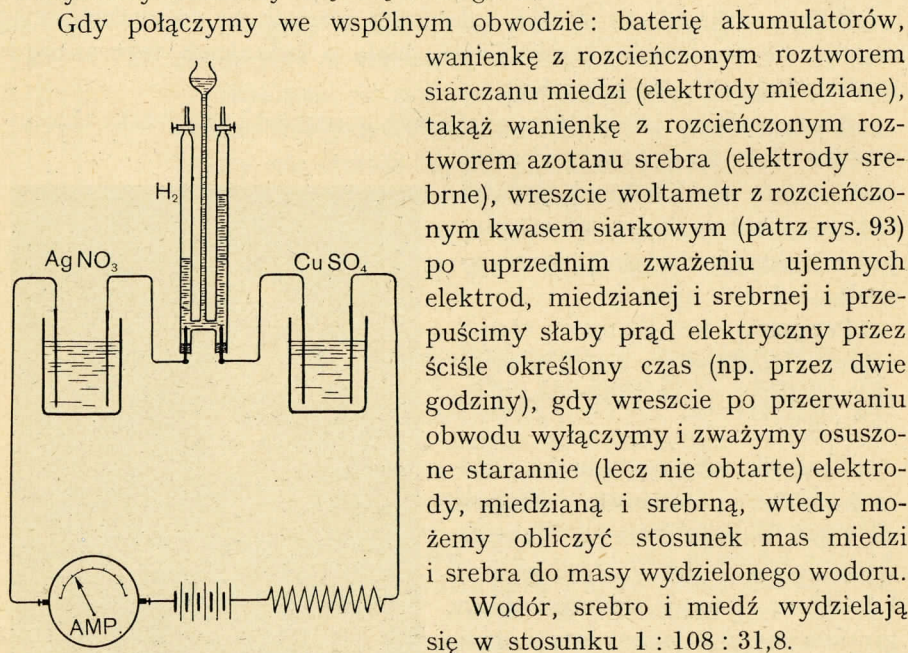
Pierwsze prawo Faraday'a głosi:

Ilość jakiegokolwiek produktu, wydzielonego podczas przepływu prądu przez roztwór, jest proporcjonalna do ilości elektryczności, która przepłynęła przez obwód.

Ilość elektryczności, która w ciągu 1 sekundy przepływa przez obwód przy natężeniu prądu = 1 amperowi, nazywamy kulombem.

Na wydzielenie 107,880 g srebra zużywa się 96 489 kulombów elektryczności, na wydzielenie dwa razy większej ilości srebra 215,76 g $2 \cdot 96\,489$ kulombów itd.

Ilość wodoru i chloru, wydzielonych w voltametrze, zależy od ilości elektryczności, która przeszła przez roztwór chlorowodoru. Jeśli zwiększymy dwukrotnie natężenie prądu albo czas trwania doświadczenia, otrzymamy dwa razy większą ilość gazów.



Rys. 93.

Wodór, srebro i miedź wydzielają się w stosunku 1 : 108 : 31,8.

Na zasadzie podobnych doświadczeń stwierdzone zostało, iż ta sama ilość elektryczności powoduje wydzielanie się z roztworów równoważnych chemicznie ilości produktów rozkładu (patrz § 22).

Drugie prawo Faraday'a.

Ta sama ilość elektryczności, przepływając przez różne roztwory, wyzwała na elektrodach równoważne ilości produktów rozkładu.

Na wydzielenie 107,880 g srebra zużywa się 96 489 kulombów, a więc na wydzielenie 1 g wodoru zużywa się również 96 489 kulombów; na wydzielenie 63,6 g miedzi z roztworu siarczanu miedzi zużywa się $2 \cdot 96\,489$ kulombów (miedź w siarczanie miedzi jest metalem dwuwartościowym).

Faraday nazwał elektrodę dodatnią anodą (greckie *ἀνά* — do góry, *ὁδός* droga), a elektrodę ujemną katodą *κατά* — w dół). Ciała, które ulegają rozkładowi podczas przewodzenia prądu, nazwał elektrolitami, sam zaś rozkład elektrolizą. Produkty rozkładu w roztworze nazwał Faraday jonami.

Jonami nazywamy dziś atomy albo grupy atomów, posiadające dodatni albo ujemny ładunek elektryczny.

Jony powstają z cząsteczek już podczas procesu rozpuszczania elektrolitu w wodzie.

Jony, niosące ładunek ujemny i dążące do elektrody dodatniej (anody), nazywamy anionami, niosące zaś ładunek dodatni i dążące do katody — kationami.

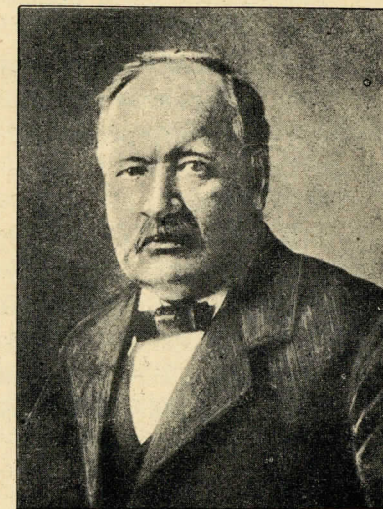
Jony wodoru i metali są jonami dodatnimi, czyli kationami.

Reszty kwasowe występują jako jony ujemne, czyli aniony.

Z reguły jony w roztworze obciążone są cząsteczkami rozpuszczalnika. Poruszając się w wodzie każdy jon pociąga za sobą pewną liczbę związanych z nim cząsteczek wody.

Clausius w roku 1857 dowodził, że pewna, niesłychanie mała część całkowitej ilości rozpuszczonych cząsteczek rozpada się na jony. Podczas gdy jony oddają swe ładunki elektrodom, tworzą się nowe jony w roztworze. Jony przewodzą elektryczność, a cząsteczki nie. Dalej twierdził, że w pewnej stałej temperaturze stosunek jonów i cząsteczek jest stały.

W roku 1884 uczony szwedzki, Svante Arrhenius, śmielej niż



Svante Arrhenius (1858–1927).

to uczynił Clausius, wypowiedział pogląd, że cząsteczki elektrolitów w roztworze wodnym ulegają rozkładowi na jony; założył przy tym, że znaczna część rozpuszczonych cząsteczek jest rozłożona na jony i że ilość zdysocjowanych cząsteczek wzrasta wraz z rozcieńczeniem roztworu. Rozcieńczeniem w ścisłym znaczeniu nazywamy odwrotność stężenia. Mierzmy je ilością centymetrów sześciennych, w której rozpuszczony jest 1 mol elektrolitu. Arrhenius, badając przewodnictwo¹ elektrolitów w prądzie zmiennym, dostrzegł, że iloczyn z przewodnictwa właściwego przez rozcieńczenie, czyli tzw. przewodnictwo cząsteczkowe, wzrasta w miarę wzrostu rozcieńczenia, aż osiągnie pewną wartość graniczną. Ponieważ rozcieńczając roztwór, dajmy na to n razy, tyleż razy zmniejszamy (zdawałoby się) stężenie jonów, te zaś jedynie przenoszą elektryczność (nie cząsteczki), przewodnictwo (i przewodnictwo właściwe) naszego roztworu powinno zmaleć n razy.

W iloczynie

przewodnictwo właściwe $\times$ rozcieńczenie

zwiększyliśmy rozcieńczenie n razy. Jeżeliby rzeczywiście stężenie jonów (ich liczba w jednostce objętości) zmalało n razy, iloczyn powinien by pozostać bez zmiany. Tymczasem w rzeczywistości iloczyn rośnie. Arrhenius wyraża przypuszczenie, że tylko część drobin elektrolitu przewodzi prąd: ta właśnie, która istnieje w postaci jonów, i że rozcieńczenie powiększa liczbę zdysocjowanych na jony cząsteczek, zwiększona zaś liczba jonów powoduje wzrost przewodnictwa cząsteczkowego.

Szwedzki uczony wykrywa poza tym, iż istnieje zależność pomiędzy przewodnictwem a obniżeniem temperatury zamarzania, wywołanym przez elektrolity.

Arrhenius zakłada, że jony poruszają się w roztworze bezładnie i również samodzielnie jak cząsteczki. Wprowadzając roztwór w obwód prądu wywołujemy posuwanie się jonów dodatnich ku katodzie (—), ujemnych ku anodzie (+).

Teoria jonów, zwana także teorią dysocjacji elektrolitycznej, rozpatruje wodny roztwór elektrolitu jako mieszaninę: 1) cząsteczek wody, 2) nie zdysocjowanych cząsteczek elektrolitu, wreszcie 3) jonów, czyli naładowanych dodatnio i ujemnie atomów i grup atomowych (rodników), wynikłych z rozkładu cząsteczek rozpuszczonego elektrolitu, z reguły obciążonych cząsteczkami wody.

Jon niesie bądź jeden, bądź dwa, bądź trzy, bądź cztery elementarne ładunki elektryczne.

¹ Przewodnictwo mierzymy odwrotnością oma. Przewodnictwem właściwym nazywamy przewodnictwo słupa cieczy o długości 1 cm i przekroju 1 cm².

Elementarnym ładunkiem nazywamy najmniejszą znaną ilość elektryczności.

Ponieważ roztwór elektrolitu jako całość nie zdradza ładunku elektrycznego (U), ilość związanych z pewnymi jonami elementarnych ładunków dodatnich powinna być równa ilości związanych z innymi jonami elementarnych ładunków ujemnych. A więc liczba jonów, niosących jeden ładunek elementarny dodatni, powinna być równa liczbie jonów, niosących jeden elementarny ładunek ujemny.

Ilość ładunków związanych z jonem jest równoznaczna z jego wartościowością. Jeżeli cząsteczka elektrolitu rozkłada się na dwuwartościowy jon dodatni i jednowartościowe jony ujemne, to tych drugich powinno być w roztworze dwa razy więcej niż pierwszych; jeżeli cząsteczka dysocjuje na dwa dwuwartościowe jony, to liczba dodatnich powinna być równa liczbie ujemnych itp.

Zasadniczym dla teorii Arrheniusa jest założenie, że dysocjacja cząsteczek na jony jest zjawiskiem odwracalnym.

Wyobraźmy sobie, że dla pewnego elektrolitu, np. chlorowodoru stosunek cząsteczek zdysocjowanych na jony do ogólnej liczby cząsteczek jest w danych warunkach 0,92. Oznacza to, że w tych warunkach na 100 rozpuszczonych cząsteczek chlorowodoru 92 cząsteczki są zdysocjowane na jony (92 dodatnie jony wodoru i 92 ujemne jony chloru). Wszakże biorąc zjawisko indywidualnie, czyli rozważając poszczególne cząsteczki, żadna nie będzie trwała nieskończenie długo w stanie jonowym. Naładowane przeciwnie jony w swoim ruchu bezładnym spotykają się i łączą tworząc cząsteczki niezdisocjowane. Niezdysocjowane zaś cząsteczki rozbijają się na jony. W tym samym czasie bardzo wiele cząsteczek może się rozpadać na jony, a równocześnie wiele jonów może się łączyć w cząsteczki. Jeżeli jednak zdarzać się to będzie równie często, to stosunek pomiędzy zdysocjowanymi drobinami, a całkowitą liczbą cząsteczek rozpuszczonych pozostanie niezmienny (w naszym przykładzie 0,92).

Naruszamy równowagę jonową usuwając w jakikolwiek sposób jeden z jonów roztworu. Ale pomimo usuwania jonów, stosunek zdysocjowanych cząsteczek do ogólnej liczby rozpuszczonych drobin pozostaje bez zmiany. A więc coraz to nowe cząsteczki muszą ulec dysocjacji i pokryć stratę jonów. W ten sposób może się wyczerpać całkowita liczba rozpuszczonych cząsteczek. Reakcja, którą jako reakcję odwracalną oznaczyliśmy znakiem równowagi chemicznej $\rightleftharpoons$, przekształca się w reakcję nieodwracalną. Oznaczamy ją dwiema strzałkami, skierowanymi w jedną stronę $\Rightarrow$.

Nowoczesne poglądy odbiegają od założeń teorii Arrheniusa.

Rozróżniamy elektrolity mocne i słabe. Dla słabych rozumowania Arrheniusa i dziś są uznawane. Mocne elektrolity, do których należą najczęściej używane w laboratoriach mineralne kwasy i zasady, również większość soli, całkowicie dysocjują w roztworze wodnym na jony. Zmniejszające się w miarę wzrostu stężenia ich przewodnictwo cząsteczkowe, tłumaczy się przyciąganiem elektrostatycznym, jakie wywierają na siebie jony przeciwnego znaku, co powodować musi dodatkowy opór, przeciwstawiający się ich wędrówce, opór tym większy, im bardziej jony zbliżone są do siebie, innymi słowy, im bardziej stężony jest roztwór elektrolitu.

Założenie o całkowitym zjonizowaniu elektrolitu mocnego wiąże się z teorią sieci przestrzennych w kryształach elektrolitów, gdzie zakładamy, że prawidłowo są rozmieszczone w przestrzeni nie atomy lecz jony pierwiastków. W węzłach sieci przestrzennej chlorku sodu osadzone są na przemian dodatnie jony sodu i ujemne jony chloru.

118. Reakcje jonów.

Doświadczenie 61. 1. Do probówki wrzucamy kawałek cynku i nalewamy kwasu solnego. Cynk przechodzi do roztworu, a wodór ulatnia się.

2. Do probówki wrzucamy kawałek cynku i nalewamy niebieskiego roztworu siarczanu miedzi. Cynk przechodzi do roztworu, roztwór odbarwia się, zaś miedź metaliczna wypada.

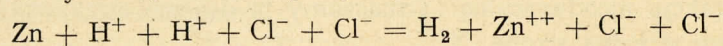
3. W kolbie z roztworem azotanu ołowiu zanurzamy pręt cynkowy, ujęty w łapkę statywu. Na pręcie cynkowym narasta szczotka kryształów ołowiu. Cynk przechodzi do roztworu.

4. Blaszke miedzianą zanurzamy w zlewce z roztworem azotanu srebra. Metaliczne srebro wydziela się na blaszce, a roztwór przybiera z wolna barwę niebieską, gdyż miedź przechodzi do roztworu.

W rozpatrzonych reakcjach obojętne atomy jednego metalu przechodzą do roztworu i zyskują w ten sposób ładunek elektryczny (w roztworze znajdują się w postaci jonów). Naładowane zaś atomy innego metalu czy też wodoru (jony), tracą swój ładunek i opuszczają roztwór w postaci obojętnych atomów czy cząsteczek. Reakcje te są w rzeczywistości reakcjami wymiany ładunku elektrycznego. Oznaczamy ładunek jonu przez umieszczenie u góry z prawej strony chemicznego symbolu + albo —, zależnie od znaku ładunku.

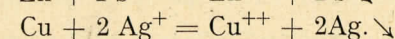
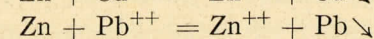
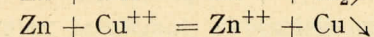
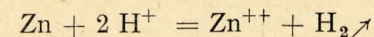
Jeżeli jon niesie dwa ładunki elementarne, to stawiamy dwa znaki + albo dwa znaki — itd.

Wyraźmy którąkolwiek z powyższych reakcji za pomocą równania



Widzimy, że po obydwu stronach równania mamy jony Cl^- . Ich

obecność nie wpływa na wynik reakcji. Reakcja zachodzi tylko pomiędzy atomami metalu i dodatnio naładowanymi jonami wodoru. Możemy w interpretacji wszystkich wymienionych wyżej reakcji pominąć jony ujemne



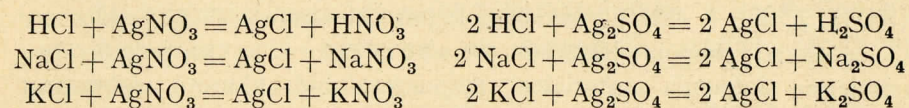
Strzałka $\nearrow$ oznacza wydzielanie się gazu, strzałka $\searrow$ wydzielanie się ciała stałego.

W § 117 mówiliśmy, że jony są uwodnione. W znakowaniu (dla ułatwienia) nie bierzemy tego pod uwagę.

Doświadczenie 62. Do trzech kieliszków nalewamy roztwory kwasu chlorowodorowego, chlorku sodu i chlorku potasu. Dodajemy po 2 cm³ rozcieńczonego roztworu azotanu srebra. Powtarzamy doświadczenie, dolewając do trzech innych kieliszków z tymi samymi roztworami tyleż nasyczonego roztworu siarczanu srebra.

We wszystkich wypadkach tworzy się ten sam osad.

Reakcje:

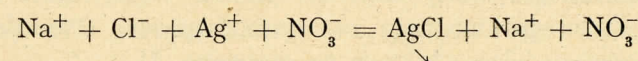


Moglibyśmy powtórzyć nasze doświadczenie ze wszystkimi rozpuszczalnymi chlorkami i zawsze wynik będzie ten sam.

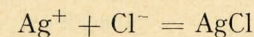
Teoria jonowa daje dobre wytłumaczenie zaobserwowanego tu zjawiska. Rozpuszczalność chlorku srebra wynosi w temperaturze pokojowej 0,0015 g w 1 l wody. Jest ona mniejsza od rozpuszczalności jakiegokolwiek innej kombinacji jonu chloru z jednej a jonu srebra z drugiej strony. Nic więc dziwnego, że roztwór łatwo nasycy się w stosunku do chlorku srebra. Nadmiar chlorku srebra wypada w postaci osadu.

W miarę wydzielania się chlorku srebra nowe ilości jonów chloru i srebra łączą się, aż wyczerpie się całkowicie chlor lub srebro.

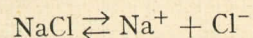
Każdą z wymienionych wyżej reakcji możemy wyrazić w postaci jonowej, np.



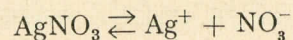
Strzałka $\searrow$ oznacza wydzielanie się zawiesiny bądź opadanie osadu. Wszystkie te reakcje przebiegają tak, jak gdyby z wolnych jonów udział w reakcji brały tylko jony Ag^+ i Cl^- .



Wszystkie rozpuszczalne chlorki oddzielają w roztworze jony chloru. Podług Arrheniusa między rozpuszczonymi cząsteczkami chlorków a jonami istnieje równowaga, np.



Podobna równowaga istnieje w roztworze pomiędzy cząsteczkami jakiegokolwiek rozpuszczalnej soli srebra a jonami srebra np.



Wypadanie, czyli strącanie się nierozpuszczalnego chlorku srebra z roztworu, stanowi czynnik naruszający równowagę jonową.

Wprawdzie moglibyśmy tłumaczyć jednakowy przebieg tyłu reakcji sprawą łączenia się atomów chloru z atomami srebra, wtedy jednak stanęlibyśmy w sprzeczności z następującym doświadczeniem:

Doświadczenie 63. Do wodnego roztworu czystego chloranu potasowego KClO_3 nalewamy azotanu srebra. Nie otrzymujemy osadu.

Chlor, wchodzący w skład cząsteczki KClO_3 , nie tworzy osadu z solami srebra. Teoria jonowa tłumaczy to w następujący sposób. Chloran potasu dysocjuje na dodatni jon potasu K^+ i ujemny ClO_3^- ($\text{KClO}_3 \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{ClO}_3^-$). Jakkolwiek jon chloranowy ClO_3^- i chlorowy Cl^- posiadają wspólny składnik — atom chloru, są to jednak dwa odmienne skupienia materialne; rozpuszczalność chloranu srebra jest znacznie większa od rozpuszczalności chlorku srebra.

Z zestawienia obu podanych wyżej doświadczeń możemy wywnioskować, że jon srebra jest odczynnikiem na jon chloru, a nie jest odczynnikiem na jon chloranowy.

Odwrotnie, jon chloru jest odczynnikiem na jon srebra.

Odczynnikami nazywamy substancję, która z badaną substancją daje dobrze widoczną reakcję, np. jak tu, wydzielanie się zawiesiny.

119. Kwasy i zasady.

Gdy do rozcieńczonych roztworów kwasu solnego, azotowego, siarkowego, fosforowego, wody sodowej (kwasu węglowego), dolejemy po trochu fiołkowego, wodnego roztworu lakmusu, stwierdzimy, że wszystkie roztwory barwią lakmus na czerwono. U.

Powtarzając to samo z rozcieńczonymi roztworami ługu potasowego, ługu sodowego, wodą barytową, wodą wapienną, wodnym roztworem amoniaku, zaobserwujemy, że wszystkie te roztwory barwią lakmus na niebiesko. U.

Rozpatrzmy wzory chemiczne ciał pierwszej i drugiej kategorii:

kwas solny (chlorowodorowy) HCl	wodorotlenek (ług) potasowy KOH
kwas azotowy HNO_3	wodorotlenek sodowy . . . NaOH
kwas siarkowy H_2SO_4	wodorotlenek barowy . . . $\text{Ba}(\text{OH})_2$
kwas fosforowy H_3PO_4	wodorotlenek wapniowy . $\text{Ca}(\text{OH})_2$
kwas węglowy H_2CO_3	wodorotlenek amonowy . NH_4OH

Widzimy, że cząsteczki kwasów zawierają wspólny atom H, a cząsteczki wodorotlenków — wspólną grupę, czyli rodnik OH.

Nie wszystkie jednak substancje, posiadające w swym składzie wodór, barwią lakmus na czerwono i nie wszystkie, zawierające rodnik wodorotlenowy, barwią lakmus na niebiesko.

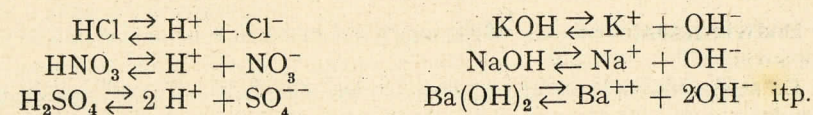
Badając rozcieńczone roztwory cukru gronowego i spirytusu winnego (alkoholu etylowego) fiołkowym roztworem lakmusowym, stwierdzamy, że lakmus nie zmienia barwy. U.

Cukier gronowy $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ zawiera 7 atomów wodoru i 5 grup wodorotlenowych (patrz chemia organiczna, rozdział „Węglowodany”), zaś alkohol etylowy $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ zawiera 5 atomów wodoru i jeden rodnik wodorotlenowy.

Najwidoczniej sama obecność tych składników w cząsteczce ciała rozpuszczonego nie wystarcza do wywołania zmiany barwy lakmusu.

W roztworze wodnym ani cukier gronowy, ani alkohol etylowy nie przewodzą prądu. Moglibyśmy natomiast sprawdzić, że HCl , HNO_3 , H_2SO_4 itd. przewodzą prąd elektryczny; podobnie KOH , NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ itd. wreszcie, że wszystkie zbadane elektrolity wywołują w roztworze anormalne obniżenie temperatury zamarzania wody. U.

To wszystko staje się zrozumiałe, jeżeli oprzemy się na teorii dysocjacji elektrolitycznej. W roztworze kwasów i zasad mamy równowagę pomiędzy cząsteczkami a jonami:



Jony H^+ barwią lakmus na czerwono, a jony OH^- na niebiesko.

Związki odszczepiające w roztworze wodnym jony H^+ nazywamy kwasami.

Związki odszczepiające w roztworze wodnym jony OH^- nazywamy zasadami.

120. Wskaźniki.

Ze smaku kwasy przypominają znany smak cytryny (kwas cytrynowy) i octu (kwas octowy), zasady — smak popiołu drzewnego i mydła. Ponieważ w roztworze jony wodorowe i wodorotlenowe, same będąc szkodliwe w większym stężeniu, mogą ponadto znajdować się w równowadze z innymi jonami trującymi, np. NO_3^- , Ba^{++} , kosztowanie, jako bezpośrednia próba nieznanego roztworu na jony wodorowe lub wodorotlenowe, czyli, jak mówimy, na odczyn kwaśny, czy zasadowy, byłoby w wielu przypadkach niebezpieczne.

Lakmus, który daje jaskrawą zmianę barwy w zetknięciu z jonami H^+ i OH^- , nazywamy odczynnikiem na jony wodorowe i wodorotlenowe, albo wskaźnikiem odczynu kwaśnego lub zasadowego.

Lakmus jest to wyciąg wodny porostów z rodzajów Rocella, Lecanora i Variola.

Podobne zmiany barwne daje wyciąg modrej kapusty lub fiołków.

Jako wskaźniki stosujemy także wodny roztwór oranżu metylowego, który to roztwór kwasy barwią na czerwono, a zasady na żółto (U) i alkoholowy roztwór fenoloftaleiny — bezbarwny w obecności jonu H^+ i innych jonów, barwiący się natomiast na czerwono w obecności jonów OH^- . U.

121. Reakcja zobojętnienia. Sole.

Roztwór, który w objętości jednego litra¹ mieści jeden mol substancji rozpuszczonej, nazywamy roztworem molowym ($\frac{1}{10}$ mola w 1 litrze $\frac{1}{10}$ molowym itp.).

Do dokładnego odmierzania cieczy służą miarki, kolby z kreską, pipety i biurety. Przyrządy te przedstawione są na rys. 94.

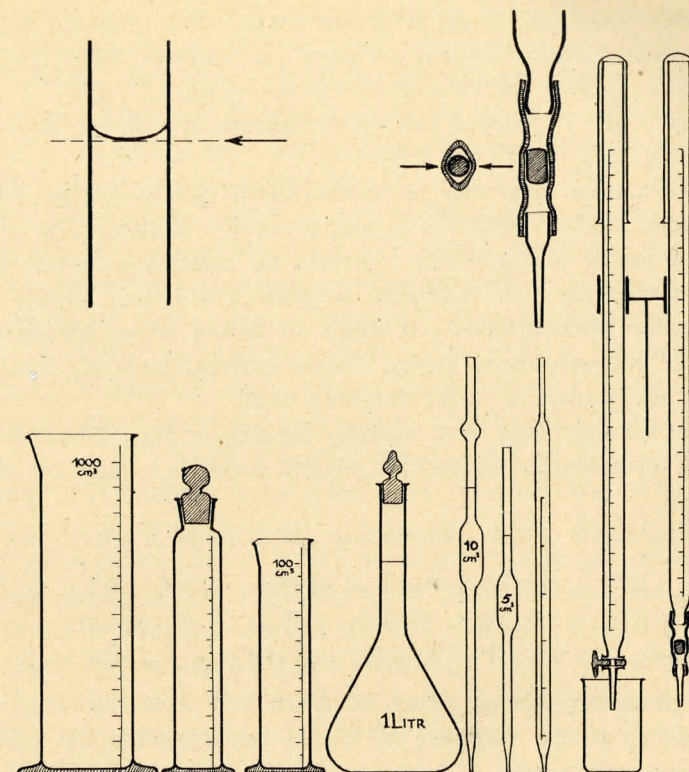
Podczas pomiaru oko obserwatora musi zawsze znajdować się na poziomie stycznym z meniskiem cieczy.

Doświadczenie 64. U. Miareczkowanie kwasu. Otrzymywanie soli.

Do ściśle odmierzonej pipetą ilości (w granicach 10–15 cm³) kwasu chlorowodorowego, azotowego lub siarkowego (w zlewce) dodajemy dwie krople alkoholowego roztworu fenoloftaleiny.² Do biurety (patrz rys. 94) wlewamy $\frac{1}{10}$ molowy wodorotlenek sodowy. Stężenie ługu sodowego sprawdzimy później. Po dokładnym napełnieniu cieczą wypływowej rurki biurety

¹ Jednego litra roztworu, a nie rozpuszczalnika.

² Kropla stężonego roztworu fenoloftaleiny dodana do wody wywołuje zmętnienie, albowiem fenoloftaleina źle rozpuszcza się w wodzie, stąd, tracąc mieszkający się z wodą alkohol, wydziela się z roztworu.



Rys. 94.

odczytujemy na podziałce poziom. Wlewamy do zlewki roztwór ługu sodowego po kropli, z początku szybko, potem coraz wolniej. Ostatnia kropla powinna wywołać różowe zabarwienie roztworu, nie znikające po zmieszaniu. Jedna kropla kwasu, wsączona do zlewki, odbarwia ten roztwór. Odczytujemy na podziałce poziomej cieczy w biurecie. Piszemy równanie chemiczne. Z porównania objętości kwasu i zasady obliczamy stężenie badanego kwasu w molach na jeden litr roztworu. Obliczamy w gramach ilość zużytego kwasu, zasady i ilość otrzymanej soli.

Przelewamy otrzymany roztwór ze zlewki na zważone szkło zegarkowe. Odparowujemy wodę. Sucha pozostałość jest solą. Wážymy szkło z solą. Porównujemy ciężar soli z ciężarem obliczonym. Błąd doświadczenia.

Reakcję wymienną, zachodzącą pomiędzy kwasem i zasadą, nazywamy reakcją zobojętnienia. Podczas reakcji zobojętnienia powstaje woda i sól.

Możemy uważać sól za pochodną kwasu, w którym wódór zastąpiliśmy innym jonem dodatnim, albo za pochodną zasady, w której grupę wodorotlenową za-

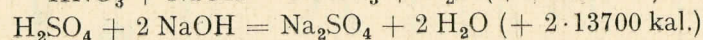
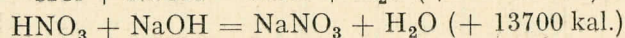
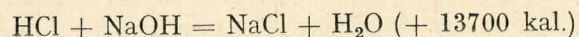
stąpiliśmy innym jonem ujemnym. Jon dodatni soli najczęściej tworzą metale. Znamy złożony jon dodatni NH_4^+ (jon amonowy). Jony ujemne soli bywają bądź proste, np. Cl^- , Br^- , J^- , bądź złożone CN^- , HS^- . Bardzo rozpowszechnione są aniony, zawierające tlen, np. NO_3^- , SO_4^{--} , PO_4^{--} , CO_3^{--} .

Rolę wskaźnika odgrywa w omówionym przed chwilą doświadczeniu fenoloftaleina. Różowe jej zabarwienie wskazuje na zupełne wyczerpanie jonów wodorowych, a przeto na całkowite zużycie kwasu. Nasze doświadczenie jest dokładne w granicach jednej kropli. Mały nadmiar jonów wodorotlenowych znika od jednej kropli kwasu.

Czynność porównywania stężeń dwóch nasycających się chemicznie roztworów nazywamy miareczkowaniem.

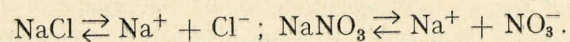
Reakcja zobojętnienia jest reakcją egzotermiczną. Możemy zmierzyć ciepło, wydzielające się podczas reakcji kwasu i zasady, za pomocą kalorymetru.

Jeżeli zmierzone ciepło odniesiemy do 1 mola kwasu, to okaże się, że:



Gdy ciepło zobojętnienia przeliczamy na mol utworzonej z reakcji wody, wtedy wypada, że ciepło zobojętnienia nie zależy od natury kwasu ani zasady.

Innymi słowy ciepło reakcji $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} (+ 13700 \text{ kal})$ nie zależy od innych jonów, które przed zmieszaniem roztworów były w równowadze z jonami H^+ i OH^- , a po dokonanym zobojętnieniu są w równowadze z cząsteczkami utworzonej soli.

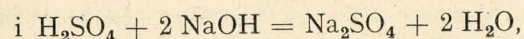


Ilość wydzielonego ciepła jest dla danego kwasu i zasady proporcjonalna do tej ilości kwasu lub zasady, która uległa całkowitemu zobojętnieniu. Nadmiar kwasu czy też zasady nie wpływa na ciepło zobojętnienia.

122. Roztwory molowe i normalne.

Pamiętamy, iż roztworem molowym nazwaliśmy roztwór, który w objętości 1 litra¹ mieści jedną gramo-cząsteczkę, czyli jeden mol rozpuszczonej substancji.

Porównując reakcję $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$



¹ W objętości 1 litra roztworu — nie rozpuszczalnika; porównaj roztwory równocząsteczkowe (§ 116).

widzimy, że na jedną cząsteczkę zasady przypada w pierwszej reakcji jedna, w drugiej dwie cząsteczki kwasu. Oczywiście, zależy to, jeśli porównujemy kwasy, od liczby zawartych w cząsteczce kwasu atomów wodoru, zdolnych do wymiany na metal, jeśli zaś mówimy o zasadach, — od liczby grup wodorotlenowych w cząsteczce zasady, zdolnych do wymiany na resztę kwasową.

Jeżelibyśmy sporządzili roztwory wszystkich kwasów i zasad w taki sposób, aby w jednostce objętości roztworu zawierały one jednakową liczbę cząsteczek, to w stosunku objętościowym 1 : 1 zobojętniałyby się tylko roztwory tych zasad i kwasów, które w cząsteczce posiadają jednakową liczbę atomów wodoru i rodników wodorotlenowych.

Celem ujednostajnienia normy stężeń różnych kwasów i zasad, co posiada wielkie znaczenie praktyczne, wprowadzamy pojęcie równoważnych roztworów kwasów i zasad. Jeżeli za kwas normalny obierzemy jednomolowy kwas solny, a za normalną zasadę jednomolowy wodorotlenek sodowy, wtedy normalny kwas siarkowy powinien zawierać pół mola H_2SO_4 w 1 litrze roztworu, normalny kwas fosforowy jedną trzecią mola H_3PO_4 w jednym litrze roztworu itp.

Normalny kwas zawiera w 1 litrze 1 gram wodoru, zdolnego do wymiany na metal.

Normalna zasada zawiera w 1 litrze roztworu 17 gramów grupy wodorotlenowej, zdolnej do wymiany na resztę kwasową.

Normalne kwasy i także zasady są względem siebie równoważne.

1-molowy kwas siarkowy jest tedy kwasem 2-normalnym, 1 molowy kwas fosforowy — kwasem trójnormalnym, 0,01-molowy wodorotlenek wapnia — zasadą 0,02-normalną itp.

Miareczkowanie (patrz dośw. 64) jest dogodnym sposobem oznaczania stężenia kwasów i zasad, a nawet jedynym w tych przypadkach, gdy ważenie kwasu lub zasady nie daje wyników ścisłych. Ciała lotne (HCl) czy też łatwo pochłaniające wodę (jak H_2SO_4 , NaOH) lub też pochłaniające dwutlenek węgla (jak NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$) należą do substancji, których ważenie jest kłopotliwe a często zawodne.

Możemy polegać na wadze wtedy, gdy mamy do czynienia z substancją stałą, nie podlegającą wpływowi atmosfery. W tym sensie dogodniejszy jest kwas szczawiowy. Krystaliczny kwas szczawiowy jest połączeniem, w którym na jego jedną cząsteczkę ($\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$) przypadają dwie cząsteczki wody. Wzór krystalicznego kwasu szczawowego brzmi $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Jeden mol takiego kwasu ($126 \cdot 07 \text{ g}$) zawiera dwa gramy wodoru, zdolnego do tworzenia jonu H^+ , zatem zdolnego do zamiany na metal. Kwas szczawiowy jest to kwas

dwuzasadowy, albowiem jedna cząsteczka kwasu zobojętnia dwie cząsteczki zasady NaOH.

Doświadczenie 65. Nastawienie miana zasad i kwasów. Sporządzenie dwunormalnego roztworu wodorotlenku sodowego. Odważamy na szkle zegarkowym osiemdziesiąt kilka gramów wodorotlenku sodowego w pałeczkach. Ostrożnie przenosimy wodorotlenek sodowy ze szkła zegarkowego do kolby litrowej z kreską. Rozpuszczamy go w czystej wodzie. Dopelniamy wodą do kreski. Dobrze mieszamy zawartość kolby.

Nalewamy część sporządzonego w ten sposób ługu do biurety.

Odważamy 1,26 g = 0,01 mola szczawiowego kwasu krystalicznego. Rozpuszczamy w niewielkiej ilości wody. Dodajemy dwie krople fenoloftaleiny. Zobojętniamy ługiem sodowym z biurety.

Jeśliby ług sodowy był dwunormalny, wówczas na zobojętnienie $\frac{1}{100}$ mola kwasu szczawiowego zużylibyśmy 10 cm³ ługu (dlaczego?).

Jeżeli w rzeczywistości zużyliśmy (10-a) cm³ ługu, to jego stężenie jest $\frac{2 \cdot 10}{10-a}$ — normalne. Zatem, aby otrzymać ług sodowy dwunormalny, wypadnie dolać do każdego 10 cm³ pozostałego ługu po a cm³ wody. Tę czynność nazywamy nastawianiem miana roztworu.

Gdy już mamy rzetelny dwunormalny roztwór ługu sodowego, możemy, w podobny sposób, miareczkując kwas solny, siarkowy, azotowy itd., nastawić także ich miano.

123. Jon wodoru i jego ładunek elektryczny.

Znakowanie jonów.

Znamy liczbę Avogadry (patrz rozdz. 6 § 58)

$$N = 6,06 \cdot 10^{23}.$$

Ponieważ 1) cząsteczka wodoru składa się z dwóch atomów wodoru, 2) podczas procesu elektrolizy kwasu na wydzielenie 2 · 1,008 grama wodoru zużywa się 2,96489 kulombów elektryczności, możemy obliczyć zarówno bezwzględną masę atomu wodoru:

$$\frac{1,008}{6,06 \cdot 10^{23}} = \frac{1,66}{10^{24}} \text{ g.}$$

jak bezwzględny ładunek jonu wodoru

$$\frac{96489}{6,06 \cdot 10^{23}} = \frac{1,592}{10^{19}} \text{ kulombów.}$$

Jak pamiętamy, masa atomu wodoru została obrana za jednostkę przy porównywaniu względnej masy atomowej, czyli tak zwanego ciężaru atomowego wszystkich innych pierwiastków.

Ładunek, równy ładunkowi jonu wodoru, stanowi jednostkę warto-

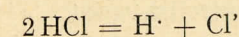
ściowości jonowej, czyli jednostkę elektrowartościowości. Jest on elementarnym, najmniejszym ładunkiem elektrycznym. Jon Na⁺ jest to atom sodu, naładowany tym samym ładunkiem dodatnim, co i jon wodorowy. Jon Cl⁻ jest to atom chloru, naładowany ładunkiem elektrycznym przeciwnym co do znaku, lecz równym co do wartości ładunkowi jonu wodoru. Jon Ca⁺⁺, podobnie jak jon SO₄⁻, niesie ładunek dwa razy większy niż jon wodoru; oba te ładunki są równe sobie co do wartości, przeciwne co do znaku. Jon Fe⁺⁺⁺ obciążony jest ładunkiem trzy razy większym niż jon wodorowy itp.

Znakowanie jonów ułatwiamy sobie zastępując + kropką, a — przecinkiem. Będziemy tedy pisali H·, Na·, Ca·, Fe·, SO₄· itp.

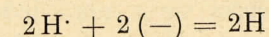
124. Interpretacja reakcji elektrolizy.

Zastosujemy teraz teorię jonową do wytłumaczenia kilku już rozpatrzonych dawniej reakcji elektrolizy.

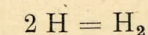
Zacniemy od elektrolizy kwasu solnego (§ 117). Kwas ten w roztworze wodnym jest całkowicie zdysocjowany



Wprowadzając roztwór ten w obwód prądu elektrycznego sprawiamy, iż jony wodoru, dotąd poruszające się bezładnie, podążają ku katodzie i w zetknięciu się z nią tracą ładunek elektryczny.

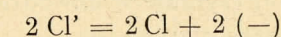


W dalszym ciągu atomy wodoru łączą się po dwa i tworzą cząsteczki wodoru

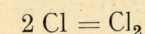


Wreszcie wodór, jako gaz mało rozpuszczalny w wodzie, opuszcza środowisko reakcji i zbiera się nad katodą.

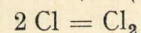
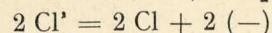
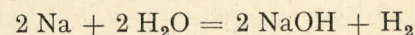
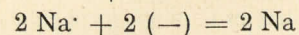
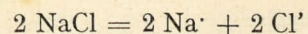
Równocześnie jony chloru, poruszające się przedtem również bezładnie jak jony wodoru, rozpoczynają wędrówkę ku anodzie i w chwili zetknięcia się z nią każdy z nich oddaje jej swój ładunek ujemny,



W końcu atomy chloru tworzą cząsteczki dwuatomowe, podobnie jak atomy wodoru.

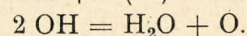
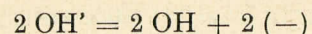
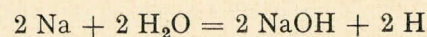
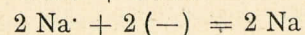
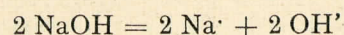


Przebieg procesu elektrolizy soli kuchennej (§ 82) takie znajduje wytłumaczenie



Ponieważ sód reaguje z wodą, zamiast sodu otrzymujemy na katodzie wodór, zaś w cieczy katodowej gromadzi się ług sodowy.

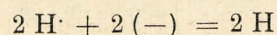
Szereg niżej podanych reakcji łatwo tłumaczy nam, dlaczego elektroliza ługu sodowego (§ 12) dostarcza nam wodoru i tlenu.



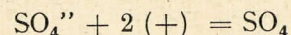
Stosunek wagowy wytwarzającego się wodoru i tlenu wyraża się liczbą $\frac{1}{8}$, objętościowy zaś ($2 \text{H} = \text{H}_2$; $2 \text{O} = \text{O}_2$) liczbą $\frac{1}{2}$.

Ponieważ ług sodowy odtwarza się w miarę zużycia, mamy tu istotnie do czynienia z elektrolizą wody.

Elektroliza rozcieńczonego kwasu siarkowego (§ 41) daje nam tak samo wodór i tlen. Z chwilą zamknięcia obwodu, do którego włączyliśmy woltametr napelniony wodą z dodatkiem kwasu H_2SO_4 , dodatnie jony wodoru podążają ku katodzie. Każdy jon odbiera katodzie, w chwili zetknięcia się z nią, jeden elementarny ładunek ujemny. Z jonu wodoru powstaje atom wodoru:

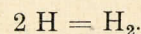


Równocześnie ujemne jony SO_4'' wędrują do anody. Każdy taki jon stykając się z anodą oddaje anodzie swój ładunek. Jon SO_4'' przekształca się w grupę atomową SO_4 .



Wymiana ładunków pomiędzy elektrodami i wciąż napływającymi jonami z jednej strony podtrzymuje w obwodzie prąd, z drugiej zużywa wciąż nowe cząsteczki kwasu siarkowego.

W bezpośrednim sąsiedztwie z katodą przebiega reakcja



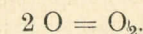
Atomy wodoru łączą się po dwa tworząc cząsteczki wodoru.

Równocześnie przy anodzie niestrawne grupy SO_4 (nie znamy substancji o wzorze SO_4) reagują z wodą. Powstaje tlen i odtwarza się

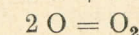
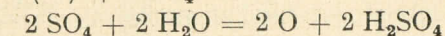
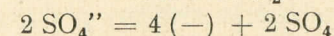
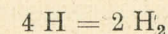
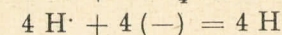
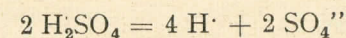
kwas siarkowy. Ostateczny rezultat tej reakcji przedstawia się w sposób następujący:



Atomy tlenu łączą się tworząc dwuatomowe cząsteczki tlenu:



Cały proces elektrolizy ujmujemy w postaci następującego łańcucha równań:



Kwas siarkowy odtwarza się w miarę zużycia. Wodór i tlen (w stosunku objętościowym 2 : 1) powstają kosztem wody. Stąd cały proces słusznie nazywamy elektrolizą wody.

Rozdział 12.

POWIETRZE. ARGONOWCE

125. Składniki powietrza.

Z ogólnej objętości powietrza około $\frac{4}{5}$ przypada na azot, $\frac{1}{5}$ na tlen. Przytaczamy średni skład powietrza, branego znad powierzchni ziemi.

	Stosunek objętościowy	Stosunek wagowy
azot	78,03	75,51
tlen	20,99	23,15
gazy szlachetne . .	0,94	1,30
dwutlenek węgla. .	0,03	0,04
wodór	0,01	—
	100	100

Regnault podaje średnią (ze stu analiz) zawartość tlenu w powietrzu Paryża, a jako maksimum 20.999 — jako minimum 20.913. Odchylenia od wartości średniej przewyższają bardzo nieznacznie błędy samego pomiaru. Stosunek azotu do tlenu uważany jest

prawie za stały. Inaczej rzecz się ma z dwutlenkiem węgla. Na 10 000 objętości powietrza przypada dwutlenku węgla w Paryżu 3,027, w Dieppe (nad Kanałem La Manche) 2,942. Zawartość CO_2 w powietrzu miast podnosi się podczas mgły do 7—8 objętości, a w powietrzu źle wietrzonych pomieszczeń do 30 na 10 000 objętości powietrza. Podobnie zawartość pary wodnej jest zmienna i waha się w granicach pomiędzy 1 a 4% ogólnej objętości powietrza.

Ciężar właściwy powietrza wynosi w temperaturze 0° i pod ciśnieniem 760 mm

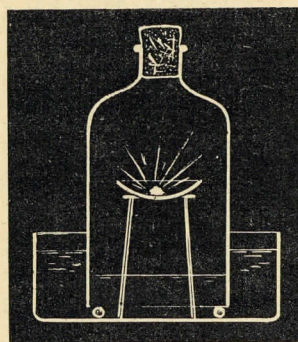
$$0,001293 \text{ g/cm}^3.$$

Gęstość powietrza względem wodoru równa się 14,38.

Fizyczne własności powietrza możemy praktycznie uważać za stałe na całym obszarze kuli ziemskiej. Własności powietrza utrwała ogromna przewaga azotu i tlenu nad innymi jego składnikami przy stałości stosunku wzajemnego obu gazów. Stałość tego stosunku w atmosferze, stwierdzona w niezliczonym szeregu doświadczeń, nasuwała myśl, że powietrze może być równie dobrze związkiem azotu i tlenu, jak mieszaniną obu tych ciał. Przypuszczenie, że powietrze jest związkiem chemicznym, należy dziś odrzucić, możemy bowiem zmieniać skład procentowy powietrza, wzbogacając je w azot bądź w tlen. Skład procentowy powietrza możemy zmienić: 1) przez rozpuszczenie w świeżo wygotowanej wodzie (rozpuszczalność tlenu jest większa niż azotu), 2) przez atmolizę (azot szybciej dyfunduje przez wąskie otwory niż tlen — patrz prawo Grahama), 3) przez skroplenie a następnie destylację powietrza (azot jest bardziej lotny aniżeli tlen). Ta ostatnia metoda, jak wiadomo, została opracowana w technice dla otrzymywania zarówno azotu, jak tlenu. Jeżeli zastosowanie czynników ściśle mechanicznych może zmienić stosunek azotu do tlenu, słusznie

robimy, uważając powietrze za mieszaninę a nie za związek. W dzisiejszym stanie wiedzy możemy wnioskować, iż skład powietrza powoli zmienia się z wysokością na korzyść lżejszych składników (patrz § 20).

Doświadczenie 66. Rozdzielenie azotu i tlenu powietrza metodą spalania fosforu w zamkniętym naczyniu. Klosz (uciętą butelkę dwulitrową) opieramy na dwóch prętach szklanych, leżących na dnie wielkiego krystalizatora. Pod kloszem na podstawce z drutu umieściliśmy miseczkę



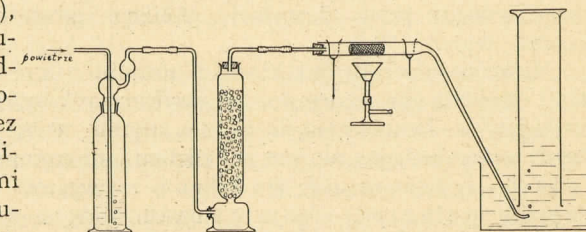
Rys. 95.

porcelanową i do miseczki nasypaliśmy około 1 g czerwonego fosforu. Do krystalizatora nalewamy wody prawie po brzegi pozostawiając klosz otwarty.

Rozżarzonym drutem dotykamy fosforu. Fosfor zapala się. Szybko wyjmujemy drut i zamykamy klosz (chwilę tę przedstawia rys. 95).

Gdy płomień zgaśnie i gęste, białe dymy opadną, obserwujemy zmianę poziomu wody w kloszu. Po wyrównaniu poziomu do klosza wprowadzamy na drucie zapalony stoczek. Stoczek gaśnie.

Doświadczenie 67. Kolejne pochłanianie składników powietrza. Zbiornik (gazomierz) napełniamy powietrzem. Powietrze ze zbiornika wolno przepuszczamy (patrz rys. 96): 1) przez płuczkę z ługiem potasowym (pochłanianie CO_2), 2) przez cylinder Freseniusa napełniony bezwodnym chlorkiem wapnia (pochłanianie H_2O), 3) przez rurę ze szkła trudnotopliwego wypełnioną zwiłkami siatki miedzianej i wydłużoną w cięszą rurkę wyłotową.



Rys. 96.

Mocno ogrzewamy rurę z miedzią. Napełniamy gazem (patrz rys. 96) trzy cylindry. Pierwszą próbkę gazu odrzucamy, albowiem tu azot nie jest jeszcze wolny od tlenu. Do drugiego cylindra wkładamy zapaloną drzazgę. Drzazga gaśnie. Do trzeciego wprowadzamy ujętą w szczypce i zapaloną w płomieniu palnika wstęgę magnezową. Magnez pali się, jakkolwiek słabiej niż w powietrzu.

Gazu otrzymanego w naszym doświadczeniu nie możemy uważać za czysty azot, zawiera on bowiem blisko 1% argonu.

126. Argonowce.

Hel jest gazem najlżejszym po wodorze (ciężar cząsteczkowy helu = 4,002). W przeciwieństwie do wodoru hel jest substancją nieczynną chemicznie. Tak samo nieczynnymi gazami są neon, argon, krypton, ksenon i radon.

Stanowią one grupę czy rodzinę, wybitnie różniącą się od wszelkich innych pierwiastków. Ponieważ nie podlegają wpływom chemicznym, nazywamy je gazami szlachetnymi.

Powietrze zawiera:

	% objęt.	1,285	% wagowych
argonu . . .	0,932	0,001	„
neonu . . .	0,0015	0,000 07	„
helu . . .	0,0005	0,000 014	„
kryptonu . .	0,000 005	0,000 002 5	„
ksenonu . .	0,000 000 6		„

Historia wykrycia gazów szlachetnych wiąże się ze spostrzeżeniem lorda Rayleigh'a. Stwierdził on, że jeden litr azotu, otrzymanego z powietrza, waży 1,2572 g, gdy jeden litr azotu, otrzymanego z tych lub innych związków azotowych, waży 1,2505 g. Przypuszczenie Rayleigh'a, że ta różnica wynika z powodu obecności w azocie atmosferycznym domieszki gazu cięższego od azotu, sprawdza się w maju 1894 r., gdy Ramsay, przepuszczając otrzymany z powietrza azot nad rozżarzonym magnezem, połączył azot z magnezem i wyodrębnił domieszkę: gaz cięższy od azotu, któremu dał nazwę argonu (greckie *ἀργός* nieczynny). Argon stanowi objętościowo blisko 1% powietrza. Argon wykryto poza tym w bardzo małych ilościach w substancji organizmów żyjących i w hydrosferze. Obecnie argon bywa otrzymywany przez destylację ciekłego powietrza. Ciężar cząsteczkowy argonu wynosi 39,9.

Niektóre minerały, jak kleweit, uraninit i inne wydzielają po sproszkowaniu i ogrzaniu gaz, który do czasów Ramsay'a był uważany za azot. Ramsay szukając w domniemanym azocie argonu wykrył, że zawarty w powyższych minerałach gaz nie jest ani azotem, ani argonem, lecz ciałem dwa razy tylko cięższym od wodoru i również niezdolnym do tworzenia połączeń chemicznych jak argon.

Wyżej (§ 85) mówiliśmy, że układ i natężenie linii widma jest cechą charakterystyczną dla każdego pierwiastka. Odkrycie tego faktu zawdzięczamy uczonym niemieckim, Bunsenowi i Kirchhoffowi. Bunsen i Kirchhoff w roku 1859 orzekli, iż nie ma dwóch pierwiastków, posiadających chociażby jedną linię dokładnie tej samej barwy. Po liniach widma możemy rozpoznawać pierwiastki zawarte w mieszaninie gazów (analiza widmowa lub spektralna).

W rozpatrywanym przez spektroskop widmie słonecznym spostrzegamy wiele linii ciemnych (linie Fraunhofera).

Jeżeli posługując się skalą ściśle oznaczymy położenie ciemnych linii i porównamy je z oznaczonym na tejże skali położeniem linii widma znanych nam na ziemi pierwiastków, zauważymy, że linie widma pierwiastków dokładnie odpowiadają ciemnym liniom Fraunhofera. Kirchhoff stwierdził, iż linia świetlna, którą daje w spektroskopie żarząca się para badanego pierwiastka, ginie (zamienia się w linię ciemną), gdy światło przez nią wysyłane przepuścimy przez warstwę pary tego samego pierwiastka, znajdującą się w temperaturze niższej niż temperatura źródła światła. Taki właśnie stan rzeczy musi panować w atmosferze słońca. Jej temperatura powinna maleć w miarę oddalania się od jądra słonecznego.

Odtąd analizę spektralną zaczęto stosować do badania składu słońca i gwiazd. Rejestr linii Fraunhofera w widmie słonecznym zawiera zespoły linii około 34 znanych nam na ziemi pierwiastków.

W roku 1868 Janssen wykrywa w widmie fotosfery słonecznej linię wyraźnie zaznaczoną na pograniczu oranżu i żółci, która nie odpowiadała linii żadnego ze znanych na ziemi pierwiastków. Wtedy Frankland i Lockyer zakładają istnienie na słońcu nieznanego na ziemi pierwiastka helu (*ἥλιος* słońce). W r. 1895 Ramsay stwierdził, że widmo wykrytego w minerałach nieczynnego gazu, dwa razy cięższego od wodoru, jest identyczne z widmem helu.

Poznajemy tu ciekawy fakt, że wykrycie pierwiastka nastąpiło na długo przed jego wyodrębnieniem (niemal na 30 lat).

Poszukiwanie helu w atmosferze ziemskiej należy do ostatniego etapu historii odkrycia gazów szlachetnych.

Do badań Ramsaya zużyto wiele ton powietrza; uwolnioną od tlenu i azotu pozostałość skroplono. Temperatura wrzenia argonu równa się — 185,8°; skroplił go po raz pierwszy Karol Olszewski otrzymawszy próbkę gazu od Ramsay'a.

Oprócz helu (hel pozostał w doświadczeniu Ramsay'a nieskroplony) Ramsay wspólnie z Travers'em oddzielił od argonu i wykrył gaz różniący się od argonu niższą temperaturą wrzenia i lżejszy od niego, neon, wreszcie niewielkie ilości dwóch cięższych i wyżej wrzących od argonu gazów, które nazywa kryptonem i ksenonem.

Odkrycie radonu łączy się już z historią rozpoznania pierwiastków promieniotwórczych (patrz rozdział 24).

Ogólna ilość helu w skorupie ziemskiej jest niewielka; przewyższa ona tylko ilość pierwiastków rzadkich i pierwiastków promieniotwórczych. Jest to pierwiastek, którego typową cechą jest wielkie rozproszenie wśród gazów źródeł mineralnych, gazów towarzyszących złożom węglowym, gazu ziemnego, a w bardzo małych ilościach — w ogóle wśród wszystkich gazów, występujących w skorupie ziemskiej. Nigdzie nie wykryto dotychczas żadnych jego związków. Gdziekolwiek znajdują się tylko lokalne skupienia helu, zwykle razem ze złożami ropy naftowej.

W wyższych warstwach atmosfery, na poziomie około 100 km znajdują się prawdopodobnie również znacznie większe ilości helu niż w dolnych warstwach.

Północno-amerykańskie złoża ropy naftowej są tak obfite w hel, że fabryka państwowa helu z gazu ziemnego w Fort Worth (w Stanie Texas) już w r. 1921 produkowała 821 m³ gazu dziennie. Pierwsza podróż statkiem napowietrzonym napełnionym helem odbyła się 1 grudnia 1921 roku. Hel jako gaz, dwa razy tylko cięższy od wodoru, posiada nad wodorem tę wyższość, że nie jest palny.

Najważniejsze miejscowości, gdzie hel jest eksploatowany, znajdują się w stanie Texas w Stanach Zjednoczonych. Tak np. w Petrolii znajduje się 0,9% He w gazie ziemnym, Nocona dostarczyła w r. 1925 35 000 m³ helu, a obecnie dostarcza 14 000 m³ rocznie. W Amarillo zawartość helu dochodzi do 1,75%.

Hel występuje w wodzie wielu źródeł mineralnych.

Źródło litowe w Sautenay, dep. Côte d'Or we Francji dostarcza rocznie co prawda bardzo niewielką ilość gazu, gdyż 51 cm³, ale w tym jest 10,16% helu.

Szlachetne gazy, jako nieczynniki chemiczne, bywają używane do napełniania żarówek elektrycznych. Neon, który wydaje jarząc się czerwono-pomarańczowe światło, znajduje specjalne zastosowanie (lampki neonowe).

Zarówno pomiary ciepła właściwego gazów szlachetnych, jak rozważania natury chemicznej, przemawiają za tym, że cząsteczka gazów szlachetnych składa się z jednego tylko atomu. Ciężar cząsteczkowy tych gazów równa się ciężarowi atomowemu.

Przytaczamy niektóre fizyczne własności helu i argonowców, uszeregowanych według wzrastającego ciężaru atomowego (tablica 11).

Tablica 11. Fizyczne własności gazów szlachetnych.

Gaz	1000 objętości powietrza zawiera	Gęstość względem wodoru	Ciężar atomowy	Temperatura topnienia	Temperatura wrzenia
Hel	0,005	3,99	4,002	— 272°	— 268,8°
Neon	0,015	20,2	20,183	— 248,6°	— 245,9°
Argon	9,32	39,88	39,944	— 190°	— 185,8°
Krypton	0,00005	82,92	83,7	— 157°	— 152,8°
Ksenon	0,000006	130,22	131,3	— 111,5°	— 106,9°
Radon		222,5	222	— 71°	— 62°

Z przeglądu podanych tu liczb wyciągamy ważne spostrzeżenie, że granice fazy ciekłej (czyli temperatury krzepnięcia i wrzenia) rozpatrywanych substancji przesuwają się prawidłowo w miarę wzrostu ciężaru atomowego.

Temperatura krzepnięcia helu wynosi — 272°. Jest ona zaledwie o 1 stopień wyższa od temperatury zera bezwzględnego.

Rozdział 13.

PIERWIASTKI GRUPY AZOTU

AZOT N.

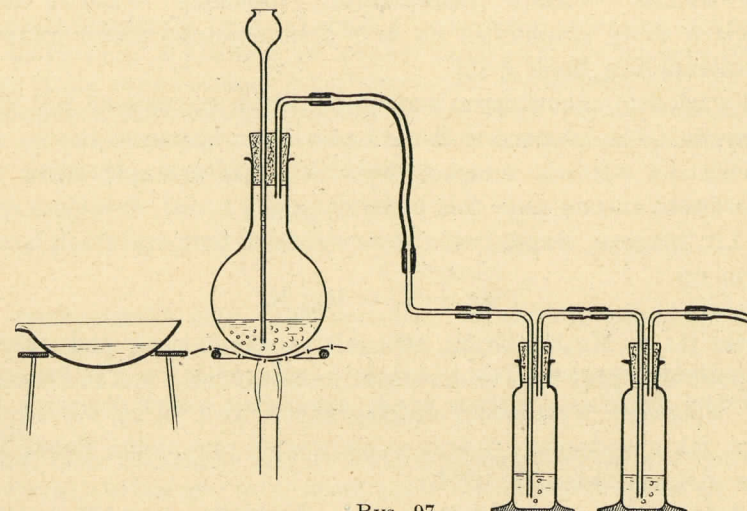
127. Odkrycie i nazwa azotu.

W roku 1772 botanik angielski D. Rutherford usunął z powietrza jego czynny składnik, czyli gaz zwany dzisiaj tlenem, spalając w powietrzu fosfor, węgiel drzewny i inne substancje i pochłaniając produkty spalania alkaliom i wodą wapienną. Gaz, pozostały po tych operacjach, Rutherford nazwał powietrzem, zawierającym flogiston (flogisticated air). Lavoisier nazwał ten gaz powietrzem zepsutym (mofette atmosphérique), a potem azotem, czyli gazem nie podtrzymującym życia (*à* — przeczenie, *ζῶον* twór żywy). Nazwa nitrogenium pochodzi od *nitron* saletra i *γεννάω* tworzę, i mieści w sobie stwierdzenie faktu, iż azot jest składnikiem saletry. Jędrzej Śniadecki nazywał azot gazem saletrorodnym.

128. Występowanie azotu w przyrodzie. Otrzymywanie azotu (N₂).

Azot stoi wśród pierwiastków, wchodzących w skład skorupy ziemskiej, na 16 miejscu, co wyraża się w setnych częściach ‰. Natomiast w substancji żywej zajmuje 4 miejsce po tlenie, wodorze i węglu. Występuje w gazach ziemnych i w ropie naftowej oraz w węglu kamiennym. W wyziewach wulkanicznych znajdują się związki azotu: chlorek amonu NH₄Cl i fluorek amonu NH₄F. Typową cechą azotu jest niska skłonność do tworzenia związków nieorganicznych: około 99‰ azotu znajduje się w stanie wolnym.

Występujące w przyrodzie związki azotu dają się podzielić na dwie grupy: jedną grupę stanowią związki azotu utlenionego, a wśród nich na pierwsze miejsce wysuwają się saletry: sodowa NaNO₃, potasowa KNO₃ i wapieniowa Ca(NO₃)₂ — rozpuszczalne składniki gleby. do drugiej grupy zaliczamy amoniak NH₃ i jego pochodne; tu należą związki amonowe i niezliczone związki organiczne, zawierające azot, między innymi substancje białkowe.



Rys. 97.

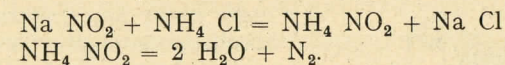
Doświadczenie 68. Otrzymywanie azotu ze związku chemicznego. Montujemy aparat, jak wskazano na rys. 97.

Do kolbki wsypaliśmy azotynu sodowego i chlorku amonowego i rozpuściliśmy mieszaninę obu soli w niewielkiej ilości wody. Do jednej płuczki nalałmy stężonego roztworu KOH, do drugiej rozcieńczonego kwasu siarkowego.

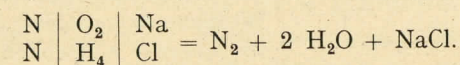
Ogrzewamy kolbę, aż zawarty w niej płyn pocznie się burzyć. Wtedy odstawiamy palnik, a w razie zbyt gwałtownego wywiązywania się gazu, podnosimy kolbę (przesuwając uchwyt wzdłuż pręta statywu), szybko podstawiamy miskę z wodą i zanurzamy w niej kolbę.

Gdy powietrze zostanie usunięte z kolby i płuczek, napełniamy gazem kilka cylindrów nad wodą. Zanurzamy w jednym cylindrze zapaloną drzazgę, w drugim zapaloną wstęgę magnezową. Wynik porównujemy z otrzymanym w doświadczeniu 67.

Z reakcji azotynu sodowego i chlorku amonowego powstaje oprócz chlorku sodowego azotyn amonowy, związek nietrwały w temperaturze wyższej niż pokojowa.



Możemy to wyrazić inaczej schematycznie:

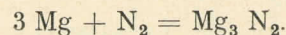


Azot, otrzymany z rozkładu azotynu amonowego, zawiera zwykle domieszki gazów, o charakterze bądź kwaśnym (tlenki azotu), bądź zasadowym (amoniak). Usuwamy je przepuszczając azot przez odpowiednie płuczki.

129. Własności azotu N_2 .

Ciężar atomowy azotu wynosi 14,008, ciężar cząsteczkowy 28,016. 1 litr azotu w normalnych warunkach waży 1,2507 g. Temperatura wrzenia wynosi $-195,8^\circ$, temperatura topnienia $-210,1^\circ$. W stu objętościach wody rozpuszcza się w 0° 2,35 objętości azotu (porównaj z rozpuszczalnością tlenu § 15).

Pod względem chemicznym azot w zwykłych warunkach jest gazem nieczynnym. Ciała, płonące w tlenie i powietrzu, gasną w azocie. Azot, jakkolwiek dla zdrowia nieszkodliwy, nie może zastąpić tlenu. Stąd Lavoisierowska nazwa *azote* (nie podtrzymujący życia), dzisiejsza czeska *dušik*. Lit, magnez, wapń, bor, glin w wysokich temperaturach łączą się z azotem np.:



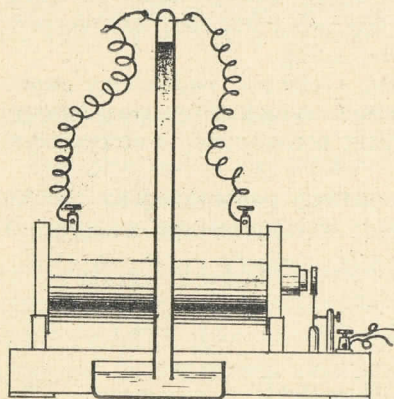
Azotki (Li_3N , Mg_3N_2 , Ca_3N_2 , BN, AlN) rozkładają się pod wpływem wody, powstają przy tym wodorotlenki odpowiednich metali i amoniak.

Pod wpływem wyładowań elektrycznych azot łączy się zarówno z tlenem, jak z wodorem i tworzy w pierwszym przypadku tlenek azotu (NO), w drugim amoniak (NH_3).

Wartościowość azotu względem wodoru i metali wynosi III, względem tlenu jest zmienna, a mianowicie (II), III, (IV), V. Kwas azotawy jest pochodną trójwartościowego, azotowy — pięciowartościowego azotu.

130. Amoniak (otrzymywanie i własności chemiczne).

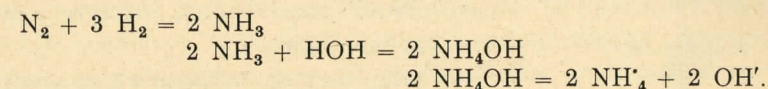
Amoniak poznajemy po zapachu i zasadowych własnościach wodnego roztworu. W roztworze lub atmosferze amoniaku czerwony papier lakmusowy zmienia barwę na niebieską, papier zaś, nasyczony alkoholowym roztworem fenoloftaleiny, czerwienieje.



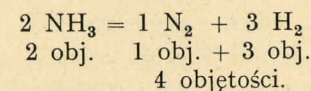
Rys. 98.

Doświadczenie 69. Synteza amoniaku. Do eudiometru, napełnionego wodą destylowaną z dodatkiem alkoholowego roztworu fenoloftaleiny, wprowadzamy około 1 cm^3 czystego azotu i około 3 cm^3 czystego wodoru. Wtopione w eudiometr druciki platynowe łączymy z obwodem wtórnym sporej cewki indukcyjnej (patrz rys. 98).

Wywołujemy w eudiometrze iskrzenie. Po pewnym czasie górna warstwa cieczy w eudiometrze poczyną czerwienieć, co wskazuje na pojawienie się jonów wodorotlenowych w roztworze. Zważywszy, że w eudiometrze mieliśmy tylko azot, wodór i wodę, tłumaczymy sobie zjawisko w sposób następujący:



Doświadczenie 70. Dysocjacja i ponowna synteza amoniaku pod wpływem wyładowań elektrycznych. Do eudiometru napełnionego rtęcią wprowadzamy 5 cm^3 amoniaku. Poddajemy gaz, jak wyżej, wyładowaniom elektrycznym. Robimy to tak długo, aż objętość gazu przestanie się zwiększać. Gdy gaz ostygnie, stwierdzamy, że objętość jego podwoiła się prawie, co odpowiada równaniu:



W rzeczywistości mała część amoniaku (około 20%) pozostaje nierozłożona, chociażby proces iskrzenia trwał jak najdłużej.

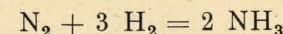
Wpuszczamy do eudiometru z pipety (z zakrzywionym końcem) kilka kropli stężonego kwasu siarkowego. Kwas siarkowy pochłania nierozłożony amoniak.

Jeżeli teraz mieszaninę azotu i wodoru poddamy wyładowaniom w obecności kwasu siarkowego, to w miarę jak z ciał prostych będzie się tworzył amoniak, będzie się on zużywał na reakcję z kwasem siarkowym.

W ostatecznym wyniku będziemy mogli, jeśli tylko amoniak, wprowadzony do eudiometru na początku doświadczenia, był czysty, doprowadzić gaz nad rtęcią do zupełnego zaniku.

Metoda wyładowań elektrycznych nie nadaje się do otrzymywania amoniaku na większą skalę.

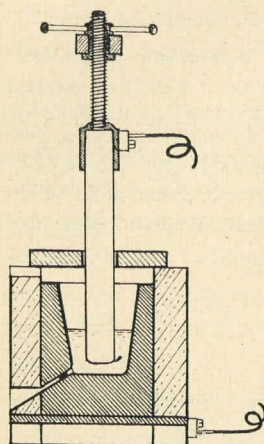
Syntetyczna metoda otrzymywania amoniaku



polega w technice na przepuszczaniu pod ciśnieniem 200 atmosfer i w temperaturze około 600° mieszaniny azotu i wodoru nad warstwą węgliku żelaza lub żelaza z dodatkiem CaO, lub innych jeszcze katalizatorów. Tę metodę wprowadził do przemysłu Haber.

Spore ilości amoniaku otrzymujemy podczas fabrykacji gazu świetlnego i koks. Amoniak jest produktem ubocznym tej fabrykacji. Prażenie węgla kamiennego bez dostępu powietrza powoduje rozkład złożonych substancji, zawartych w węglu kamiennym. Powstają: 1) gazy palne, 2) roztwór, zwany wodą pogazową, 3) smoła, wreszcie w retorcie pozostaje 4) koks. Woda mieści w sobie rozpuszczone połączenia amoniaku i sam amoniak. Możemy je przemienić działaniem

kwasy siarkowego w siarczan amonowy $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ albo działaniem kwasu solnego — w chlorek amonowy NH_4Cl , wreszcie działaniem dwutlenku węgla w węglan amonowy $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Działając wapnem bezpośrednio na wodę pogazową albo na siarczan amonowy i destylując roztwór znad wapna, otrzymujemy wodny roztwór amoniaku.



Rys. 99.

Trzecią metodą otrzymywania amoniaku, dziś zaniechaną, jest przerób cyjanamidu wapniowego. Podajemy tu główne podstawy otrzymywania karbidu i cyjanamidu. W piecu elektrycznym ciepło wytwarza się na skutek oporu, jaki stawia prądowi elektrycznemu nagromadzony w piecu materiał. Rysunek 99 wyobraża piec, używany do wyrobu karbidu, czyli węglika wapnia (CaC_2) z wapna i węgla (temperatura $2400-3400^\circ$).

W wysokiej temperaturze łuku elektrycznego zachodzi tu reakcja:



Z karbidu otrzymuje się cyjanamid CaCN_2 :

W temperaturze 1100° węgiel wapnia wiąże azot. Wydziela się węgiel.



Jest to proces Franka i Caro, stosowany na wielką skalę w Zakładach Chorzowskich na Śląsku Górnym. Otrzymany produkt nazywa się cyjanamidem wapniowym lub azotniakiem. Duże ilości cyjanamidu zużywają gospodarstwa rolne stosując go jako nawóz azotowy. Część produkcji chorzowskiej przerabiana była dawniej na amoniak.



Zastosowanie azotniaku w rolnictwie polega również na przemianieniu cyjanamidu w amoniak i jego pochodne; przemiana ta przebiega powoli pod wpływem wilgoci gleby.

Amoniak wydobywa się podczas prażenia złożonych związków organicznych, zawierających azot, jako produkt rozkładu tych związków (obok azotu wolnego). Ogrzewanie soli amonowych z wapnem jest często stosowaną laboratoryjną metodą otrzymywania amoniaku. U.

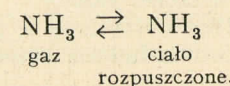
Roztwór wodny amoniaku jest właściwie mieszaniną cząsteczek: wody, amoniaku, wodorotlenku amonowego i jonów NH_4^+ i OH^- . Wszystkie te cząsteczki znajdują się w równowadze chemicznej



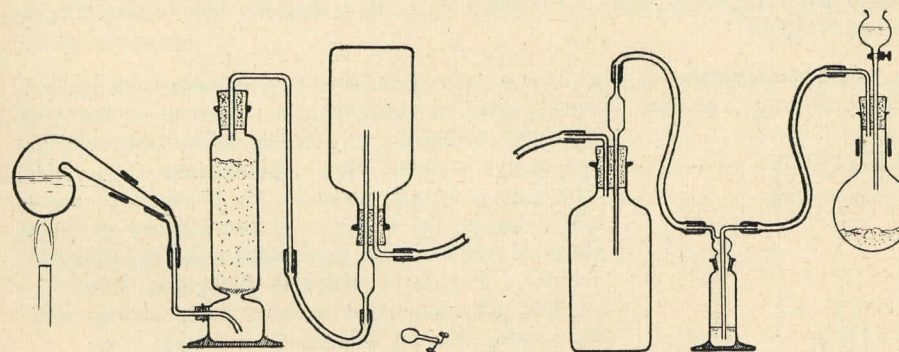
Gdy wprowadzamy do roztworu kwas, wodorowe jony kwasu zobojętniają gotowe wodorotlenowe jony zasady. Na mocy równowagi, panującej między jonami OH^- a nie zdysocjowanymi cząsteczkami wodorotlenku amonowego, strata jonów OH^- jest momentalnie pokryta rozkładem cząsteczek NH_4OH . Równocześnie na skutek równowagi, która istnieje pomiędzy tymi cząsteczkami a cząsteczkami amoniaku (NH_3) w roztworze, w miarę zużycia wodorotlenku amonowego, tworzą się wciąż nowe cząsteczki tej zasady. W ten sposób nadmiar kwasu solnego powoduje całkowite wyczerpanie cząsteczek NH_3 w roztworze.

Odwrotne zjawisko zachodzi podczas ogrzewania roztworu amoniaku.

Rozpuszczone cząsteczki amoniaku są w równowadze z cząsteczkami gazowego amoniaku, które znajdują się nad roztworem:



Ulatnianie się amoniaku stopniowo doprowadza do całkowitego wyczerpania cząsteczek NH_4OH i jonów NH_4^+ i OH^- w rozpuszczalniku. U.



Rys. 100.

Doświadczenie 71. Otrzymywanie amoniaku i równoległe chlorowodoru z chlorku amonowego. Łączenie się obu gazów. Rozpuszczalność NH_3 i HCl w wodzie.

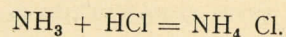
Ogrzewamy w retorcie ze szkła odpornego mieszaninę 54 gramów chlorku amonowego i 108 gramów sproszkowanego wapna palonego. Wywiązujący się gaz osuszamy wapnem sodowanym.¹ Gaz wprowadzamy do flaszki dwulitrowej, a stamtąd do wyciągu. Równoległe w kolbie oblewamy chlorek amonowy (54 gramy) stężonym kwasem siarkowym (metodą wkraplania). Gaz, osuszony w płuczkach ze stężonym kwasem siarkowym, wprowadzamy do innej dwulitrowej flaszki, a stamtąd do wyciągu.

Oba aparaty ustawiamy, jak wskazano na rys. 100, i puszczamy w ruch przynajmniej na 15 minut przed rozpoczęciem opisanych niżej doświadczeń:

¹ Wapno sodowane jest mieszaniną NaOH i Ca(OH)_2 .

Napełniamy jeden cylinder amoniakiem, drugi chlorowodorem i szczelnie przykrywamy natłuszczonymi płytkami. Stawiamy jeden cylinder na drugim zwracając je otworami ku sobie. Wyciągamy płytki. Białe dymy wypełniają zawartość obu cylindrów. Jeżeli otwory są szczelnie dopasowane, można pochylić dolny cylinder, a górny nie spadnie.

Z dwóch gazów powstaje ciało stałe.

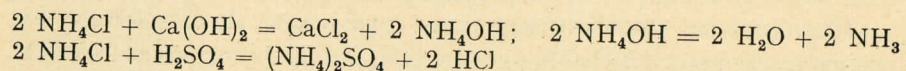


Ciśnienie wewnątrz cylindrów zmniejsza się. Potrzebny jest teraz pewien niewielki wysilek, aby rozłączyć cylindry.

Butlę napełnioną amoniakiem łączymy z flaszka Mariotte'a, jak w doświadczeniu 31. Wodę zakwaszamy paru kroplami kwasu i dodajemy alkoholowego roztworu fenolftaleiny. To samo robimy z butlą, napełnioną chlorowodorem, z tą różnicą, że wodę z roztworem fenolftaleiny zabarwiamy na czerwono przez dodanie paru kropel zasady.

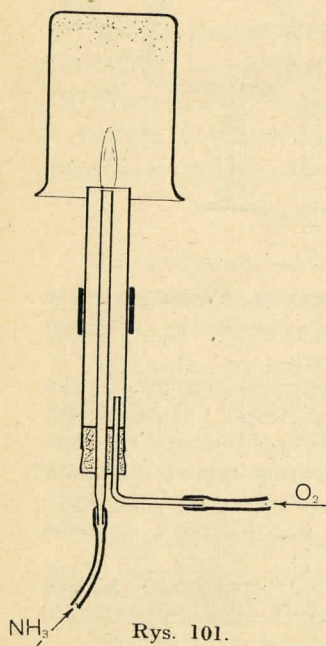
Podnosimy flaszki Mariotte'a i stawiamy je ponownie na stole. Wytrysną fontanny. Woda wchodząc do obu butelek zmienia barwę.

Reakcje:



są w warunkach doświadczenia reakcjami nieodwracalnymi, albowiem nielotny kwas H_2SO_4 wypiera z soli kwas lotny HCl , nielotna zasada $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — lotną NH_4OH .

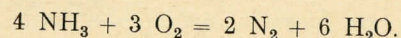
Doświadczenie 72. Spalanie amoniaku w atmosferze tlenu. Otrzymujemy amoniak metodą ogrzewania stężonego roztworu i osuszamy



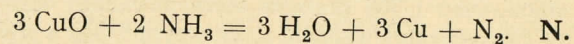
wapnem sodowanym. Rurkę wylotową aparatu otaczamy szerszą rurą (kominkiem, rys. 101). Próbuje zapalić amoniak w powietrzu — wynik ujemny. Do kominka wprowadzamy strumień tlenu (z retorty lub probówki, w której prażymy KMnO_4). Zapalamy amoniak u wylotu rurki.

Nad płomieniem trzymamy przez chwilę wielką zlewkę. Na jej ściankach powstaje rosa.

Reakcja:



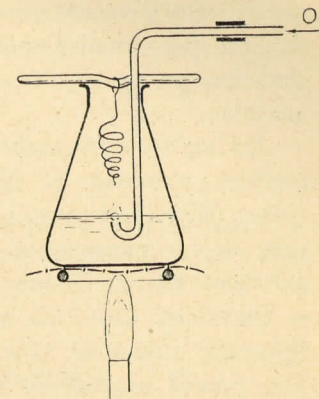
Amoniak posiada w wyższej temperaturze własności redukujące. Na przykład redukuje tlenek miedziowy.



Doświadczenie 73. Utlenianie amoniaku. Ogrzewamy w sporej erlenmajerce stężony roztwór amoniaku.

Do roztworu wprowadzamy strumień tlenu. Zawieszamy w erlenmajerce platynowy drucik, ogrzany w płomieniu palnika (rys. 102).

Drucik nie przestaje żarzyć się w mieszaninie amoniaku i tlenu. Przy odpowiednim uregulowaniu dopływu amoniaku i tlenu następuje seria słabych wybuchów.



Rys. 102.

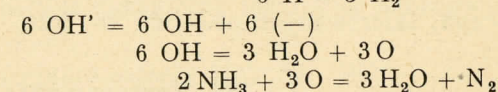
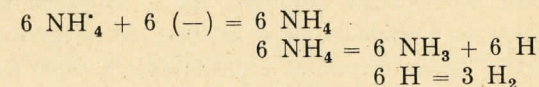
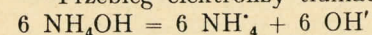
Podczas spalania amoniaku powstają obok azotu także niewielkie ilości tlenku azotu ($4 \text{NH}_3 + 5 \text{O}_2 = 4 \text{NO} + 6 \text{H}_2\text{O} + 214 \text{ kal.}$). Tej ubocznej reakcji osobliwie sprzyja kontakt mieszaniny amoniaku i tlenu z platyną.

Na reakcji powyższej oparta jest metoda fabrykacji kwasu azotowego z amoniaku. Jako katalizatora używamy tu delikatnej siatki platynowej, którą ogrzewamy do ciemnoczerwonego żaru prądem elektrycznym. Amoniak, spalany w ten sposób w niewielkim nadmiarze powietrza, daje do 95% teoretycznie obliczonej ilości tlenku azotu NO , który służy dalej do przerobu na kwas azotowy.

Na zjawisku utleniania amoniaku oparta jest ciekawa metoda stwierdzenia objętościowego stosunku azotu i wodoru, tworzących się podczas rozkładu amoniaku.

Doświadczenie 74. Elektroliza roztworu amoniaku. Stężonym 25% roztworem amoniaku napełniamy woltametr (patrz rys. 29), opatrzone platynowymi elektrodami. Do roztworu dodaliśmy trochę siarczanu amonowego. Łączymy bieguny woltametr z baterią akumulatorów (co najmniej 6 ogniw). Nad elektrodą dodatnią gromadzi się azot, nad ujemną wodór; oba gazy w objętościach, mających się do siebie jak 1 do 3.

Przebieg elektrolizy tłumaczymy sobie w sposób następujący:



Dodatek siarczanu amonowego potrzebny jest do zwiększenia przewodnictwa amoniaku. Jest ono bez tego dodatku zbyt małe, albowiem stężony roztwór amoniaku zawiera niktyle tylko ilości jonów NH_4^+ i OH' , jako zasada słaba (patrz § 117).

131. Utlenianie się amoniaku i soli amonowych w glebie.

Stwierdzono doświadczalnie, że rośliny uprawne (zboże, kartofle, buraki) mogą pobierać z gleby azot tylko w postaci azotanów, innymi słowy asymilują podany im azot jedynie w postaci jonów NO_3^- . Nie-

mniej jednak zawierające się w nawozie bydlęcym pochodne amoniaku, jak również sam amoniak, a także otrzymywane w przemyśle chemicznym sole amonowe stanowią cenne, użyźniające materiały azotowe.

Da się to wytłumaczyć procesami stopniowego utlenienia, któremu podlega amoniak w glebie. Przeprowadzone w latach 1890—1891 (przez Winogradskiego i innych badaczy) obserwacje wyświeśliły rolę, jaką w tej przemianie amoniaku odgrywają pewne bakterie. Polega ona na tym, że jedne z nich sprzyjają utlenieniu znajdującego się w amoniaku azotu na azot kwasu azotowego i azotynów, inne przyspieszają utlenienie azotynów na sole kwasu azotowego, czyli azotany. Ten proces nazywamy nitryfikacją amoniaku, czynne zaś tu bakterie — bakteriami nitryfikującymi.

132. Fizyczne własności amoniaku.

Amoniak jest gazem bezbarwnym o przenikliwym, ostrym, drażniącym zapachu. Jest on lżejszy od powietrza: 1 litr amoniaku (0°, 760 mm) waży 0,7708 g; gaz ten posiada względnie wysoką temperaturę wrzenia (−33,4°). Amoniak był jednym z pierwszych gazów, które zdolano skroplić.

Ciekły amoniak (bezwodny) posiada stosunkowo wysokie ciepło parowania; w −33,4° 1 mol amoniaku zużywa na wyparowanie 5,7 Kaloryj. Zdolność do łatwego skraplania się i duże ciepło parowania przy taniości produkcji gazu tłumaczą nam zastosowanie amoniaku do oziębiarek (fabrykacja sztucznego lodu, chłodnie itp.).

Amoniak odznacza się olbrzymią rozpuszczalnością w wodzie. Wynosi ona w 0° 1298 objętości na 1 objętość wody. Rozpuszczalność amoniaku w wodzie maleje szybko ze wzrostem temperatury.

Robiąc doświadczenia z amoniakiem zbieramy go do suchych naczyń, skierowanych otworem do dołu, albo też nad rtęcią.

133. Zastosowanie amoniaku.

Najwięcej amoniaku zużywa się na wyrób siarczanu amonowego dla potrzeb rolnictwa. Sporo amoniaku zużywa przemysł nowoczesnej fabrykacji sody (patrz soda, § 166). Obszerne zastosowanie znajduje amoniak, jak to już wyżej wspominaliśmy, w oziębiarkach; zużywa się go również przy fabrykacji materiałów wybuchowych i barwników, wreszcie z amoniaku otrzymujemy kwas azotowy.

Amoniak jest materiałem cennym. Niestety, we wszystkich krajach gospodarka węglem kamiennym jest jeszcze rabunkowa. Spalając

węgiel kamienny, nadający się do gazowni lub koksowni, puszczamy z dymem ogromne bogactwa w postaci przepłakanego gdzie indziej azotu. Każda ekonomicznie przerobiona tona węgla przyczynia się do poprawy tego opłakanego stanu.

134. Dane historyczne.

Sole amonowe zapewne znane były kapłanom egipskim (bóg Ammon-Ra). Priestley'owi udaje się w r. 1774 zebrać amoniak w pneumatycznej wannie rtęciowej; nazywa go powietrzem alkalicznym. W r. 1785 Berthollet wykrywa skład chemiczny amoniaku.

135. Sole amonowe. Jon amonowy.

Amoniak tworzy w połączeniu z wodą zasadę. Obecności jonu OH^- w roztworze wodnym amoniaku nie moglibyśmy zrozumieć inaczej, jak zakładając jednocześnie występowanie jonu NH_4^+ . Rodnik amonowy NH_4 , czyli amon, musi znajdować się we wszystkich solach, które powstają z reakcji zobojętniania amoniaku kwasami.

Sole amonowe są tak podobne do soli potasowych, że nie dają się oddzielić od nich metodą strącenia osadu. To mówi o dużym podobieństwie, jakie istnieje pomiędzy jonami NH_4^+ a jonami K^+ . Wszystkie sole amonowe są na równi z solami metali alkalicznych rozpuszczalne w wodzie.

Siarczan amonowy ma duże zastosowanie w rolnictwie jako nawóz sztuczny. Chlorek amonowy, zwany inaczej salmiakiem, bywa używany podczas cynkowania, cynowania, lutowania i w przemyśle farbiarskim. Węglanu używają piekarze jako proszku do ciasta.

Związki amonowe mają zastosowanie w jakościowej analizie chemicznej.

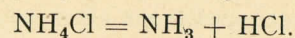
Analiza kationów polega w pierwszej mierze na rozdzieleniu ich na grupy. Badając nieznany roztwór zakładamy możliwość znajdowania się w nim wszelkich kationów.

- I. HCl strąca nam nierozpuszczalne chlorki Hg^+ , Ag^+ , Pb^+ .
- II. H_2S strąca z kwaśnego przesączu siarczki Hg^{++} , Cu^{++} , Sn^{++} i cały szereg innych kationów. Otrzymujemy je na sączku.
- III. Siarczek amonowy strąca z nowego przesączu, zalkalizowanego amoniakiem, siarczki Ni^{++} , Fe^{++} , Mn^{++} , Zn^{++} , wodorotlenki Al^{+++} , Cr^{+++} .
- IV. Z przesączu trzeciego usuwamy (gotowanie z HCl) siarczki amonowy i siarkę, tę po odsączeniu wyrzucamy.
Węglan amonowy (+ NH_4OH) strąca nam z roztworu węglany Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} .
- V. Pozostają w przesączu ostatnim jony Mg^{++} , Na^+ , K^+ i NH_4^+ .

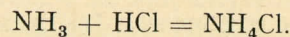
W przytoczonym tu przebiegu analizy stosujemy sole amonowe dwa razy:

- 1) strącając siarczkiem amonu siarczki grupy III;
- 2) strącając węglanem amonu węglany grupy IV.

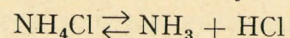
Sole amonowe możemy łatwo usunąć z mieszaniny soli przez odparowanie i wyprażanie; amonowe sole są lotne, a w wysokiej temperaturze podlegają rozkładowi. Ogrzewając na przykład salmiak, czyli chlorek amonu, powodujemy rozkład tego związku



Nad parownicą w chłodniejszych warstwach powietrza gazy te łączą się ze sobą



Mamy tu przykład reakcji odwracalnej



U.

Gdy chodzi o wykrycie jonu amonowego w nieznanym roztworze soli, ogrzewamy próbkę roztworu z ługiem sodowym. Wytwarzanie się amoniaku (zapach, próba pary czerwonym papierkiem lakmusowym) wskazuje na obecność jonów NH_4^+ w roztworze. U.

136. Nawozy azotowe.

Zbierane rok rocznie plony wyczerpują glebę z azotanów. Z innej strony duża rozpuszczalność azotanów sprawia, że ulewne deszcze wypłukują z gleby spore ilości tych soli i unoszą do rzek lub w głębiej położone warstwy gruntu, mało dostępne dla korzeni roślin uprawnych.

Na pokrycie tych strat rolnik daje glebie:

1° obornik, czyli mierzwę stajenną, którą do chwili zaorania powinien utrzymywać w stanie zbitym i wilgotnym, celem zachowania lotnego amoniaku; w glebie amoniak ulega procesowi nitryfikacji i (w obecności węglanów) przemianie w azotany;

2° nawozy zielone w postaci roślin motylkowych, na przykład łubinu, który zaorany w chwili okwitania dostarcza glebie wielkich ilości masy roślinnej; masa ta ulega w glebie fermentacji amoniakalnej, a wytworzony stąd amoniak nitryfikacji; należy pamiętać, że rośliny motylkowe posiadają narośle korzeniowe, w których rozmnażają się bakterie wiążące wolny azot; zaorywanie roślin motylkowych jest jednocześnie czerpaniem z nieprzebranych zapasów azotu atmosferycznego;

3° nawozy sztuczne amoniakalne, a więc siarczan amonowy, cyjanamid itp., wreszcie

4° najszybciej działający, najdroższy środek nawozowy, saletrę.

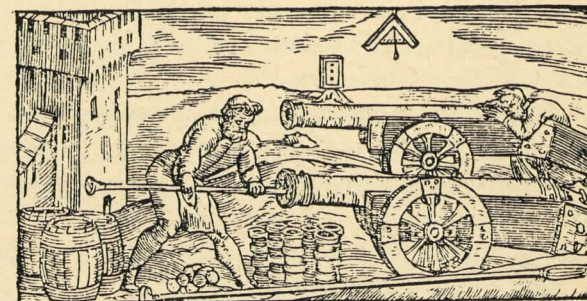
137. Azotany i ich zastosowanie.

Już Lavoisier w r. 1776 dowiódł, że kwas azotowy jest związkiem zawierającym tlen.

Ogrzewając azotan potasu stwierdzamy, że po stopnieniu wydziela on tlen. U.

Saletra potasowa KNO_3 od dawna była używana do fabrykacji czarnego prochu strzelniczego.

Gdy utrzymamy w moździerzyku 7,5 g saletry potasowej, 1 gram siarki i 1,5 grama węgla drzewnego, część mieszaniny wysypiemy na tekturę azbestową i zapalimy, węgiel i siarka spalą się kosztem saletry. N. Powstają tu gazy: dwutlenek węgla i azot. Siarczek potasu K_2S łącznie z niewielkimi ilościami innych ciał stałych tworzy dym.

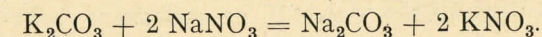


Działa oblężnicze w wieku XVI. Rysunek zapożyczony z książki „Pirotechnia“ Vannuccio Biringoccio (1558).

Dziś proch czarny wychodzi z użycia, zastąpił go proch bezdymny, spalający się bez pozostawiania ciał stałych. Do wyrobu prochu bezdymnego używa się kwasu azotowego.

Do roku 1825 otrzymywano saletrę bądź przez ługowanie bogatych w saletrę gleb (saletra indyjska), bądź też w sztucznych saletrarniach, gdzie ziemię spod stajen, gnojówkę, szczątki roślinne i zwierzęce, odpadki kuchenne itp. przerabiano z wapnem w płytkich, osłoniętych od deszczu dołach, aby później (po kilku miesiącach) zawartość dołu wyługować wodą.

Stosowany tu sposób polegał, jak to dziś rozumiemy, na wyzyskaniu fermentacji amoniakalnej organicznych związków azotowych i następującej po niej nitryfikacji amoniaku. Saletra wapniowa $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, otrzymywana z wyługowania zawartości saletrarni jako sól higroskopijna, nie nadawała się do wyrobu prochu czarnego; przerabiano ją na saletrę potasową działając na jej roztwór potażem. Otrzymana z reakcji saletra potasowa szła dalej do wyrobu prochu.



Odkrycie pokładów saletry sodowej NaNO_3 w Chili spowodowało upadek saletrarni wojennych. Wprawdzie saletra sodowa, jako

sól higroskopijna, nie nadaje się bezpośrednio do wyrobu prochu, ale z wymiennej reakcji saletry sodowej i chlorku potasu powstaje saletra potasowa, która ze stężonego roztworu łatwo daje się oddzielić od chlorku sodowego, jako sól lepiej od niego rozpuszczalna. Przemysł wojenny Europy znajduje odtąd w saetrze chilijskiej tani surowiec, który przerabia na saetrę potasową i kwas azotowy. Dowóz saetry chilijskiej do Europy wzmagają się jeszcze bardziej, odkąd znajduje ona zastosowanie jako nawóz azotowy. Saetra zdobywa duże znaczenie w rozwoju rolnictwa. W roku 1912 zużycie saetry na terenie byłej Kongresówki wynosiło już 22 000 t, co w przeliczeniu na głowę ludności daje liczbę jeszcze 4,5 razy mniejszą od zużycia jej w Niemczech w tym samym czasie.

Dzisiaj jedynym eksploatowanym do celów przemysłowych naturalnym związkiem azotu jest saetra sodowa NaNO_3 , występująca z paroprocentową przymieszką saetry potasowej KNO_3 . Są to typowe sole, rozpuszczające się łatwo w wodzie i nie dające się odróżnić na oko od innych soli. Główne złoża saetry znajdują się w Chile, gdzie w klimacie krańcowo pustynnym, na terenie zamkniętym przez dwa łańcuchy Kordylierów leżą na znacznej przestrzeni złoża saetry, spajającej rumosze skalne. Jako domieszka występują tu również siarczany i chlorki oraz jod.

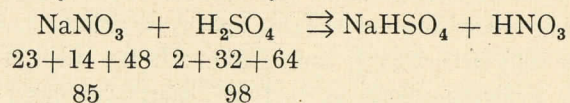
138. Techniczne metody otrzymywania kwasu azotowego.

W technice można otrzymywać kwas azotowy trzema sposobami:

- 1) z saetry sodowej działaniem stężonego kwasu siarkowego;
- 2) z azotu i tlenu powietrza oraz wody;
- 3) ze spalania amoniaku.

Rozpatrzmy najpierw najstarszą metodę pierwszą.

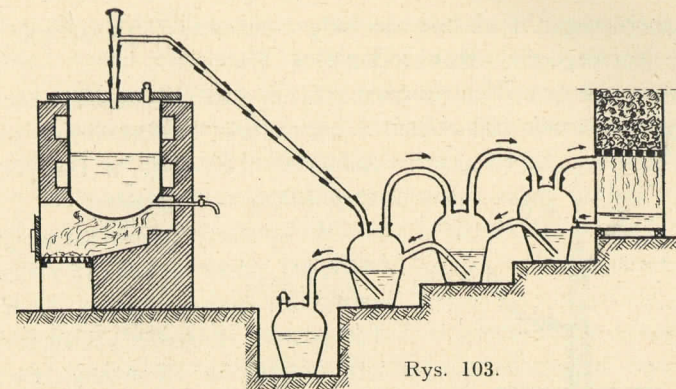
W retortach żelaznych ogrzewano do temperatury około 150° osuszoną i oczyszczoną saetrę chilijską z kwasem siarkowym stężonym. Ilości saetry i kwasu obliczyć można z równania:



Skraplanie kwasu azotowego odbywało się w naczyniach kamionkowych (rys. 103) chłodzonych powietrzem i wodą.

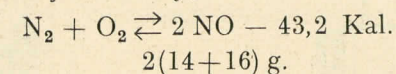
Rozpatrzmy teraz drugą metodę.

W roku 1781 Cavendish dowiódł, że podczas wyładowań elektrycznych w wilgotnej mieszaninie azotu i tlenu powstaje kwas azotowy. Od chwili tej do pierwszych prób uzyskania większych ilości kwasu azotowego z powietrza minęło z górą 120 lat.



Rys. 103.

Pierwszym produktem połączenia azotu i tlenu jest tlenek azotu NO. Synteza tlenku azotu jest reakcją endotermiczną.



Równowaga przechyla się w kierunku strzałki $\rightarrow$, w miarę wzrostu temperatury. Temperatura łuku elektrycznego wynosi około 3000° . Obliczono, że w temperaturze 2930° stężenie cząsteczek NO w mieszaninie reagujących azotu i tlenu wynosi $4,29\%$ ogólnej liczby cząsteczek mieszaniny. Jeżeli obniżymy temperaturę, to zakłócimy równowagę układu, część cząsteczek NO musi wtedy zdysojować. Proces rozkładu drobin NO wymaga jednak pewnego czasu.

Jeżeli mieszaninę oziębimy bardzo szybko, wówczas część uzyskanego NO nie zdąży zdysojować, albowiem w środowisku o temperaturze kilkuset stopni cząsteczki NO tracą już zdolność do rozkładania się na azot i tlen (szybkość tej reakcji w temperaturze kilkuset stopni jest bardzo niska, prawie równa zero).

Na podstawie podobnych rozważań Ignacy Mościcki, dzisiejszy Prezydent Rzeczypospolitej Polskiej, opracował na początku bieżącego stulecia metodę syntetycznego otrzymywania tlenku azotu

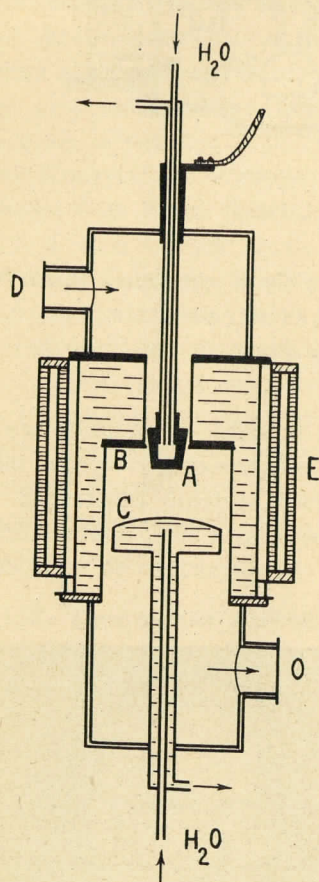


Pan Prezydent Rzeczypospolitej
Profesor Ignacy Mościcki.

i kwasu azotowego. Podobną metodę opracowali niezależnie od Mościckiego Norwegowie, Birkeland i Eyde.

Rysunek 104 przedstawia przekrój aparatury, zastosowanej przez Mościckiego, rysunek 105 schemat aparatury, zastosowanej przez Birkelanda i Eyde'go w fabryce saletry wapniowej w Nottoden.

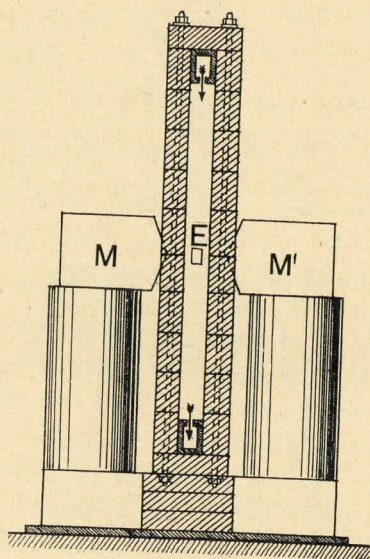
W aparacie Mościckiego powietrze wchodzi przez otwór D i dostaje się pomiędzy elektrody B i A. Elektrody (w postaci koncentrycznych pierścieni) chłodzone są wodą. Po wyjściu z łuku elektrycznego powietrze uderza o rozpuszczoną górną część chłodnicy C



Rys. 104.

i uchodzi wylotem O. Łuk elektryczny wiruje między elektrodami w polu magnetycznym, wytworzonym przez cewkę E, otaczającą piec. Zarówno cewka, jak elektrody zasilane są prądem stałym.

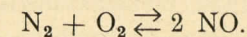
Zasadniczą częścią aparatury w Nottoden jest wąski i płaski piec z szamoty, zaopatrzony w dwie elektrody miedziane E, E (z których jedną widzimy w rzucie na rysunku 104) i w elektromagnes MM'. Zgodnie z prawami elektrodynamiki, jeżeli w polu czynnego elektromagnesu powstaje łuk elektryczny, elektromagnes odchyła i urywa



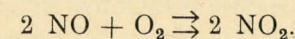
Rys. 105.

łuk elektryczny jednostronnie i prostopadle do kierunku linii sił elektromagnesu. Jeżeli elektrody zasilamy prądem zmiennym o częstej zmienności, łuk, odchylając się na przemian to w jedną to w drugą stronę, rozpląszcza się w piecu w postaci tarczy (w Nottoden średnica tarczy sięga 1,8 m), wypełniając wąską, kolistą przestrzeń pieca.

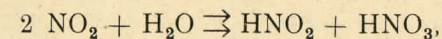
W obu opisanych piecach przepuszczamy z dużą szybkością z góry na dół prąd powietrza. W piecu zachodzi częściowe połączenie się azotu i tlenu powietrza



Temperatura powietrza przy wyjściu z pieca nagle spada poniżej 1000°, co chroni cząsteczki NO od rozkładu. Zachodzi teraz reakcja egzotermiczna utlenienia tlenku azotu.



W dalszym przebiegu fabrykacji dwutlenek azotu wytwarza z wodą kwas azotawy i azotowy



a w ostatecznym wyniku kwas azotowy.

Pochłaniając tlenki azotu wapnem gaszonym otrzymuje się w wyniku fabrykacji azotan wapnia $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Stężenie NO w gazach, uchodzących z pieca Mościckiego, da się doprowadzić do 2,5% ogólnej objętości przepuszczonego przez piec powietrza. W Nottoden dosięga ono 2%.

Produkcja kwasu azotowego jest centralnym zagadnieniem gospodarczym państwa. Pomyślnie jego rozstrzygnięcie decyduje o wydatnym podniesieniu zbieranych z roli plonów i o gotowości obronnej kraju na wypadek wojny.

Po odzyskaniu bytu państwowego Polska musiała rozwiązać palące zagadnienie azotowe. Dzięki inicjatywie i pracy profesora Ignacego Mościckiego powstała pierwsza fabryka kwasu azotowego „syntetycznego” w Jaworznie pod Krakowem.

Dziś metoda otrzymywania HNO_3 z powietrza i wody nakładem energii elektrycznej posiada znaczenie historyczne.

Kwas azotowy otrzymywać można taniej na innej drodze. Przeprowadza się reakcję azotu z wodorem (patrz § 130). Otrzymany stąd amoniak spalany jest w szybkim strumieniu powietrza na tlenki azotu, przy tym cienka siatka platynowa używana tu jest jako katalizator. Uzyskane tlenki azotu pochłania się wodą, która tworzy z nimi kwas azotowy.

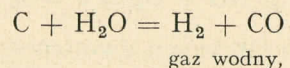
Proces ten został zastosowany na wielką skalę w fabryce związków

azotowych w Mościcach.¹ Fabryka ta zawdzięcza swoje powstanie i rozwój inicjatywie i pracy Pana Prezydenta Ignacego Mościckiego.

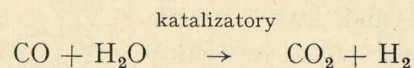
Do pochłaniania tlenków azotu zastosowano tu wieże absorpcyjne specjalnej konstrukcji, pomysłu Pana Prezydenta.

Posiadamy dziś w Polsce dwa potężne ośrodki produkcji amoniaku i związków azotowych: Mościce pod Tarnowem i Chorzów na Górnym Śląsku. Chorzowska fabryka związków azotowych pozostawiona przez inżynierów Niemców w r. 1922, niezwłocznie została uruchomiona, a potem udoskonalona zasługą Pana Prezydenta i polskich inżynierów.

W Chorzowie z koksu i wapna otrzymuje się węgiel wapnia (CaC_2). Z węgla wapnia i azotu, otrzymywanego z powietrza w aparacie Lindego, powstaje cyjanamid CaCN_2 , który zużywa rolnictwo. W Mościcach z koksu i pary wodnej otrzymuje się gaz wodny



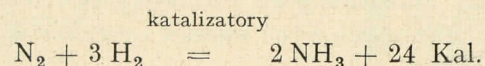
Celem otrzymania wodoru gaz wodny poddaje się „konwersji”, mianowicie dla usunięcia większej części tlenku węgla, utlenia się go parą wodną:



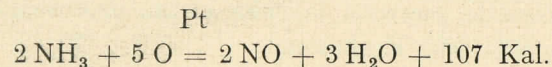
Dwutlenek węgla usuwa się drogą opłukania gazu wodą pod ciśnieniem (11 atmosfer). Woda absorbuje (pochłania) CO_2 .

W kolumnach Lindego otrzymuje się azot około 99,8%-owy.

W temperaturze 400–500° i pod ciśnieniem około 220 atmosfer łączy się azot z wodorem przy udziale odpowiednich katalizatorów



W dalszym przebiegu fabrykacji amoniak spala się na siatce platynowej; powstają tlenki azotu:



W olbrzymich wieżach z kwasoodpornej cegły, konstrukcji prof. Mościckiego tlenki ulegają dotlenieniu i zostają przez zraszanie wodą związane na kwas azotowy.

Jednym z głównych produktów fabrykacji jest azotan wapniowy $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, którego np. w r. 1933 wyprodukowano 31 000 ton.

Podobną metodą — z powietrza i wody przy użyciu węgla — wytwarza się kwas azotowy i jego sole w Chorzowie.

¹ Opis fabryki w Mościcach znajdziemy w podręczniku E. Turkiewicza: Świat chemii.

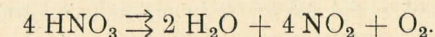
139. Własności kwasu azotowego.

Zupełnie czysty kwas azotowy jest substancją nietrwałą.

Handlowy, najczystszy kwas azotowy (99,7%) jest bezbarwną cieczą o gęstości 1,53 (15°). Temperatura wrzenia tego kwasu wynosi 86°.

68%-owy kwas wrze w temperaturze 120,5°, wyższej aniżeli temperatura wrzenia jakiegokolwiek innej mieszaniny kwasu azotowego i wody; destyluje się on w tej temperaturze bez zmiany stężenia (porównaj kwas solny i siarkowy).

Ogrzanie stężonego kwasu azotowego powoduje jego rozkład

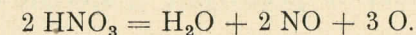


Dwutlenek azotu jest gazem czerwono-brunatnym. Stąd pochodzi brunatne zabarwienie dymiącego kwasu azotowego (§ 143).

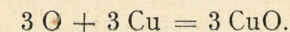
Z rozkładu kwasu azotowego, podobnie jak z rozkładu jego soli, powstaje tlen. Zetknięcie się HNO_3 z materiałami palnymi bywa przyczyną częstych pożarów.

Stężony kwas azotowy utlenia jod na HJO_3 , siarkę na H_2SO_4 , fosfor na H_3PO_4 , metale najpierw utlenia, a powstałe tlenki natychmiast zobojętnia tworząc sole.

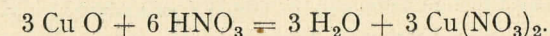
W roztworze wodnym i w temperaturze niewysokiej cząsteczka kwasu azotowego stykając się z substancją redukującą (np. siarką, czy metalami) rozkłada się w sposób następujący:



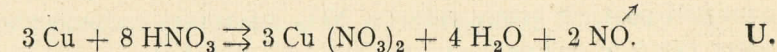
Tlen zużywa się na utlenienie substancji redukującej. Działanie kwasu azotowego na metale, chociażby rozcieńczonego, nie powoduje wytwarzania się wodoru. W reakcji z miedzią i innymi metalami ciężkimi trzy atomy tlenu, otrzymane z rozkładu dwóch cząsteczek HNO_3 , zużywają się na utlenienie metalu, np.:



Utworzony tlenek metalu reaguje natychmiast z nadmiarem kwasu; powstaje wówczas woda i sól.



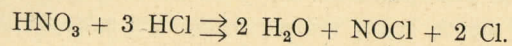
W taki sposób tłumaczymy sobie kolejne etapy reakcji, której wynik ostateczny daje się wyrazić w postaci jednego równania



Stężony kwas azotowy nie działa ani na żelazo, ani na glin (U), dlatego metale te mogą być użyte do wyrobu aparatury, gdy chodzi o fabrykację HNO_3 .

Doświadczenie 75. Kwas azotowy i metale szlachetne. Woda królewska. Nalewamy stężonego kwasu azotowego do dwóch kieliszków. Do każdego wrzucamy cieniutki listek złota. Metal pozostaje nie-
tknięty. Do jednego z kieliszków dolewamy stężonego kwasu solnego. Mieszaninę kwasów HNO_3 i HCl nazywamy wodą królewską. Metal rozpuszcza się w tej mieszaninie (nakrywamy kieliszek kloszem).

Kwas azotowy działa utleniająco na kwas solny.



Działanie wody królewskiej można porównać do działania wody chlorowej. Woda chlorowa rozpuszcza powoli zarówno złoto, jak platynę. Chlor w chwili powstawania reaguje energiczniej aniżeli gotowy chlor wolny; stąd działanie wody królewskiej jest bardziej energiczne niż działanie wody chlorowej.

Połączenia kwasu azotowego ze związkami organicznymi rozpatrzmy szczegółowo przy chemii węgla. Należą tu liczne materiały wybuchowe: nitrogliceryna, bawełna strzelnicza i inne. Kwasu azotowego używa się głównie do fabrykacji materiałów wybuchowych i barwników. Sporo kwasu azotowego zużywa się do rozpuszczania metali (stąd dawna nazwa kwasu „aqua fortis”), do wyrobu azotanów i do fabrykacji kwasu siarkowego metodą komorową.

140. Znaczenie azotu w przemyśle materiałów wybuchowych.

Azot jest charakterystycznym składnikiem wszystkich najważniejszych materiałów wybuchowych. Azotowe związki wybuchowe dają wielką skalę możliwości stosowania ich do różnych celów. Wśród związków azotu znajdujemy więc materiały wybuchowe inicjujące, które przez zapalenie można pobudzić do wybuchu, a wybuch ten powoduje następnie wybuch ładunku — miotającego lub kruszącego. Do połączeń takich należy np. piorunian rtęci, substancja o wzorze $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ i azydek ołowiu $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$.

Materiały wybuchowe miotające zawierają również azot. Tak więc proch czarny składa się z saletry potasowej (KNO_3), węgla i siarki; proch bezdymny zawiera tzw. nitrocelulozę, czyli ester celulozy i kwasu azotowego, otrzymywany działaniem kwasu azotowego na celulozę przy użyciu kwasu siarkowego. Nitroceluloza zawiera azot pod postacią grupy nitrowej NO_2 , związanej z atomem węgla przez atom tlenu w następujący sposób: $-\text{C}-\text{O}-\text{NO}_2$.

Pewne rodzaje prochu bezdymnego zawierają prócz nitrocelulozy — nitroglicerynę, czyli połączenie gliceryny i kwasu azotowego (ester glicerynowy kwasu azotowego), otrzymywane w taki sam sposób —

działaniem kwasu azotowego na glicerynę przy użyciu kwasu siarkowego. Nitrogliceryna służy również do wytwarzania dynamitów — najsilniejszych materiałów kruszących.

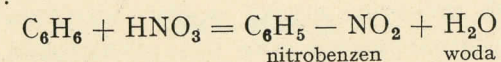
Najważniejsze materiały wybuchowe kruszące, używane do celów wojskowych, należą do grupy tzw. nitrozwiązków, charakteryzujących się obecnością grupy nitrowej ($-\text{NO}_2$), związanej bezpośrednio z węglem ($\text{C}-\text{NO}_2$). Otrzymuje się je również działaniem kwasu azotowego i siarkowego na odpowiednie połączenia — węglowodory aromatyczne lub fenole (patrz chemia organiczna).

Najbardziej rozpowszechnionymi nitrozwiązkami są tzw. trotyl (trójnitrotoluen) i kwas pikrynowy (trójnitrofenol) o których wspominaliśmy w przedmowie.

Wreszcie składnikiem wielu materiałów wybuchowych kruszących jest saletra amonowa (NH_4NO_3), zawierająca około 35% azotu. Saletra amonowa, jako substancja otrzymywana całkowicie z surowców najprostszych i najdostępniejszych (azot i tlen powietrza, woda), odegrała w czasie wojny 1914—1918 r. wielką rolę, zwiększając nieraz kilkakrotnie zdolność produkowania materiałów wybuchowych w wielu krajach (szczegółowiej o tym pisaliśmy w przedmowie).

Jak widzieliśmy, zarówno estry kwasu azotowego jak i nitrozwiązki otrzymuje się za pomocą reakcji — tzw. nitrowania, tj. działaniem kwasu azotowego na odpowiednie substancje wyjściowe przy współudziale kwasu siarkowego.

Kwas siarkowy odgrywa tu rolę bierną — substancji wiążącej wodę, która wydziela się podczas reakcji, np. reakcji nitrowania benzenu na nitrobenzen:



Dlatego też zużycie kwasu siarkowego przy nitrowaniu jest znacznie mniejsze niż kwasu azotowego, który bierze udział w reakcji. Zastosowanie kwasu siarkowego podyktowane jest względami natury przede wszystkim gospodarczej: dzięki stosowaniu kwasu siarkowego ilość kwasu azotowego, potrzebnego do nitrowania, może być znacznie obniżona.

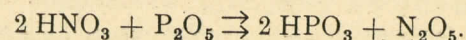
Tak więc kwas azotowy, produkt wyrabiany w wielkiej ilości przez współczesny przemysł chemiczny, jest podstawowym surowcem w wojennym przemyśle chemicznym, wyrabiającym materiały wybuchowe.

Fakt ten posłużył jednemu z współczesnych, wybitnych chemików niemieckich, profesorowi Caro do wypowiedzenia zdania: „niemożliwe jest prowadzenie wojny bez azotu“.

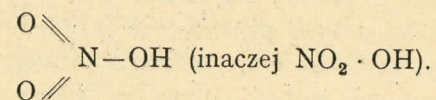
Tym się tłumaczy ten wyścig, jaki tuż przed wojną światową dostrzegamy w niemieckim przemyśle chemicznym — wyścig w kierunku jak najszybszego i najpełniejszego opanowania metod wiązania azotu w instalacjach przemysłowych. Dopiero z chwilą uruchomienia wielkich fabryk związków azotowych, niemiecki przemysł chemiczny uniezależnił się od przywozu saletry z Chile i gotów był do zaopatrywania armii w chwili rozpoczęcia wojny.

141. Wzór kwasu azotowego.

Bezwodnikiem kwasu azotowego jest pięciotlenek azotu N_2O_5 , ciało stałe, nietrwałe, które daje się otrzymać metodą energicznego odwadniania kwasu azotowego pięciotlenkiem fosforu

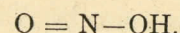


Kwas azotowy jest pochodną azotu pięciowartościowego. Jego wzór strukturalny piszemy:

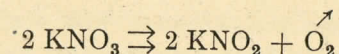


142. Azotyny.

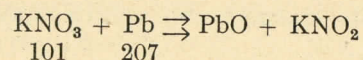
Azotyny i kwas azotawy HNO_2 są pochodnymi azotu trójwartościowego. Wzór strukturalny kwasu azotawego da się wyrazić:



Azotyny potasu i sodu otrzymujemy odtleniając azotany. Ogrzewając saletrę powodujemy jej rozkład na azotyn potasowy i tlen. U.



Doświadczenie 76. Otrzymywanie azotynu potasowego. Pod wyciągiem ogrzewamy w probówce z trudnotopliwego szkła odważone małe ilości azotanu potasowego i ołowiu. W pewnej chwili zawartość probówki rozżarza się; powstaje azotyn potasowy i tlenek ołowiu (glejta).

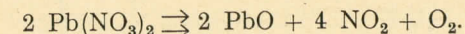


Azotyn sodowy $NaNO_2$ ma zastosowanie w przemyśle barwników.

Kwas azotawy HNO_2 i jego bezwodnik N_2O_3 są związkami nietrwałymi.

143. Dwutlenek azotu.

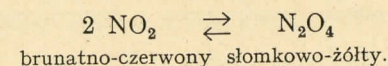
Doświadczenie 77. Produkty rozkładu azotanów metali ciężkich. Pod wyciągiem ogrzewamy w małej retorcie o długiej szyjce trochę osuszonego (w eksikatorze) azotanu ołowiu $Pb(NO_3)_2$ (porównaj doświadczenie 9). Gdy wewnątrz retorty zabarwi się na brunatno-czerwony kolor, zwiększamy płomień palnika, doprowadzamy wylot retorty pod mały cylinder napełniony wodą i zanurzony w wanience pneumatycznej. Wyjmujemy szyjkę retorty z wody. Stopniowo oziębamy retortę. Próbuje zebrać w cylindrze gaz żarzącym się łuczywkiem. Badamy odczyn wody w wanience.



Dwutlenek azotu jest gazem brunatno-czerwonym, trującym, o przykrym zapachu. NO_2 dobrze rozpuszcza się w wodzie. Ponieważ rozpuszczając się tworzy z wodą kwas azotawy i azotowy, można go uważać za mieszaną bezwodnik obu kwasów. Dwutlenek azotu powstaje podczas rozkładu HNO_3 (patrz kwas azotowy) i podczas utleniania tlenku azotu (patrz tlenek azotu).

Doświadczenie 78. Asocjacja dwutlenku azotu. Bierzymy dwa zatopione baloniki, zawierające dwutlenek azotu. Jeden z nich zanurzamy w ciepłej wodzie, drugi w wodzie z lodem. Obserwujemy zmianę barwy gazu w obu balonikach.

Zmiana barwy da się wytłumaczyć reakcją odwracalną.



Wysokie temperatury sprzyjają dysocjacji cząsteczek N_2O_4 , niskie asocjacji, czyli łączeniu się cząsteczek NO_2 .¹

Roztwór dwutlenku azotu w kwasie azotowym dymi w powietrzu. Taki roztwór, zwany kwasem azotowym dymiącym, otrzymuje się przez dodanie do stężonego kwasu azotowego odrobiny skrobi. Wtedy część kwasu azotowego odtlenia się i powstaje NO_2 . Dwutlenek azotu, rozpuszczając się w kwasie azotowym, zabarwia go na brunatno. N.

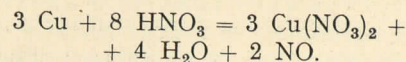
Kwas azotowy dymiący jest bardzo energicznym środkiem utleniającym, silniejszym jeszcze niż stężony kwas azotowy.

144. Tlenek azotu.

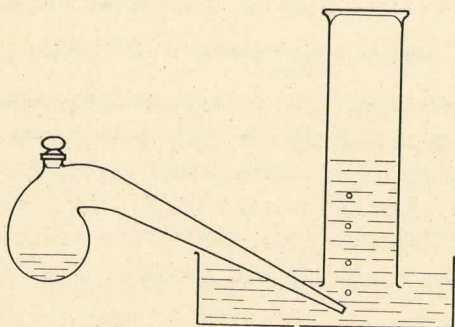
Doświadczenie 79. Otrzymywanie i własności tlenku azotu (trujący). Do małej retorty wrzucamy (pod wyciągiem) wiórki miedziane. Przez tubus nalewamy trochę stężonego kwasu azotowego. Roz-

¹ Zjawisko asocjacji cząsteczek jest bardzo rozpowszechnione w przyrodzie. Asocjują np. drobiny HF , H_2O i wielu innych substancji.

cieńczamy go kwasem azotowym dwunormalnym, tak aby otrzymać mierny strumień gazu. Przebiega reakcja

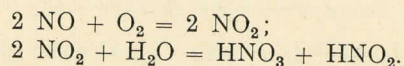


Początkowo gaz wpuszczamy do wody w wannie pneumatycznej. Gdy zawartość retorty zjaśnieje, wprowadzamy gaz do cylindrów napełnionych wodą i zanurzonych w wannie (rys. 106).



Rys. 106.

1. Do cylindra napełnionego tlenkiem azotu wrowadzamy tlen porcjami — zachodzi zmiana barwy gazu i wznoszenie się poziomu wody w cylindrze



Jeżeli doświadczenie przeprowadzimy starannie, cała prawie zawartość cylindra wypełni się wodą. Woda w wannie przybiera odczyn kwaśny.

2. Drugi cylinder z tlenkiem azotu zamykamy płytką i wyjmujemy z wanny. Ostrożnie usuwając płytkę nalewamy stężonego roztworu siarczanu żelazowego. Zamykamy cylinder szczelnie i wstrząsamy jego zawartością. Obserwujemy zmianę barwy cieczy w cylindrze.

3. W celu przerwania reakcji kwasu azotowego z miedzią, nalewamy do kolby przez lejek ługu sodowego, aż utworzy się osad w kolbie. Wstrząsamy zawartością kolby.

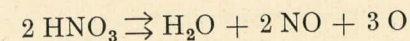
Z siarczanem żelazowym tlenek azotu tworzy ciemno zabarwiony związek $(\text{FeSO}_4)_x \cdot (\text{NO})_y$. Nie znamy tu dokładnego stosunku liczby cząsteczek FeSO_4 i NO . Siarczan żelazowy jest odczynnikiem na NO .

Doświadczenie 80. Synteza tlenku azotu. Napełniamy eudiometr, zaopatrzony w druciki platynowe, stężonym (świeżo przygotowanym) roztworem siarczanu żelazowego. W eudiometrze pozostawiamy parę centymetrów sześciennych powietrza. Zanurzamy eudiometr w krystalizatorze z roztworem FeSO_4 (rys. 98).

Wyładowania w eudiometrze dość silne (spora cewka indukcyjna) powo-

dują po kilku minutach ściemnienie górnej warstwy roztworu, świadczące o dokonanej syntezie tlenku azotu z powietrza.

Kwas azotowy i jego sole (azotany) rozpoznajemy wprowadzając do badanego roztworu trochę stężonego FeSO_4 i dolewając po ściankach próbówki kilka cm^3 stężonego kwasu siarkowego. Kwas siarkowy spływa na dno próbówki. Ciemne zabarwienie warstwy roztworu, stykającej się z kwasem siarkowym, świadczy o obecności tlenku azotu, który mógł tu powstać jedynie z rozkładu kwasu azotowego.



Jeśli w próbówce były azotany, muszą one najpierw ulec przemianie na HNO_3 ($\text{Na NO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Na HSO}_4 + \text{HNO}_3$). Tlen kwasu azotowego utlenia część Fe SO_4 (patrz żelazo). Po ciemnej obwódce $(\text{FeSO}_4)_x(\text{NO})_y$ poznamy obecność jonu NO'_3 w nieznanym roztworze. U.

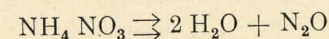
Tlenek azotu stosowany był przez Priestleya do badania powietrza (nazywał go on *nitrous air*, patrz historia odkrycia tlenu § 11). Priestley uważał powietrze za tym „lepsze“, im więcej traciło na objętości, gdy je mieszał nad wodą z tlenkiem azotu. Widzimy teraz, że próba Priestleya była próbą na zawarty w powietrzu tlen.

Tlenek azotu jest gazem bezbarwnym.

Palące się łuczywo gaśnie w atmosferze NO . Jednak mieszanina tlenku azotu i pary dwusiarczku węgla zapala się łatwo i wybucha. N.

145. Podtlenek azotu.

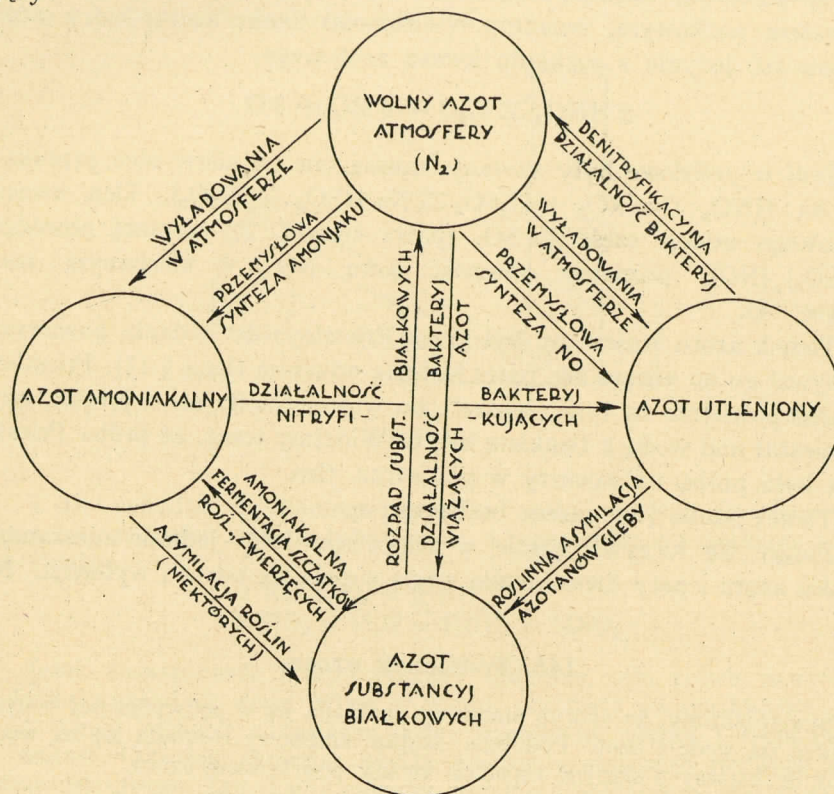
Stwierdziłszy, że azotyn amonowy rozkłada się w podwyższonej temperaturze na wodę i azot. Podobnie azotan amonowy rozkłada się na wodę i gaz bezbarwny o słabym zapachu, zwany podtlenkiem azotu.



Podtlenek azotu, podobnie jak tlen, zapala żarzącą się drzazgę. Dawniej używano podtlenku azotu jako środka znieczulającego. Zatrucie, które powoduje podtlenek azotu, gdy go wdychamy w większych ilościach, wyraża się u niektórych osób objawami nieopanowanej wesołości, co przypomina zatrucie alkoholem. Dlatego nazwano ten gaz — gazem rozweselającym. Takiego ataku doświadczyli po wdychaniu N_2O L. Edgeworth a także H. Davy, jak to sami opisują w swoich notatkach.

146. Obieg azotu w przyrodzie.

Nieustanna wymiana azotu, jaka zachodzi w przyrodzie pomiędzy różnymi rodzajami cząsteczek, zawierających azot, a więc pomiędzy azotem wolnym, azotem utlenionym, azotem substancji białkowych i amoniakiem, da się przedstawić schematycznie w sposób następujący:



Rys. 107.

FOSFOR P

147. Występowanie fosforu w przyrodzie.

Historia odkrycia fosforu i nazwa pierwiastka.

Ilość fosforu w skorupie ziemskiej wynosi 0,12%, a więc jest nieznaczna. Dwukrotnie więcej, gdyż 0,22% (średnio) fosforu zawierają meteoryty, a ponieważ ze składu chemicznego meteorytów wysnuwamy hipotezy co do pierwiastków, tworzących wewnątrz ziemi, więc przypu-

szcujemy, że i w jądrze ziemi zawartość fosforu jest większa. Fosfor nie występuje w przyrodzie w postaci wolnej. Jego głównym minerałem jest apatyt $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, fluorofosforan wapnia, występujący niekiedy w szczelinach skalnych pod postacią sześciobocznych słupków o bardzo różnorodnej barwie, często bardzo podobnej do barwy fluorytu. Twardość apatytu wynosi 5, jest więc większa od twardości fluorytu. Przeważnie jednak apatyt bywa rozsiany w niezmiernie drobnych, mikroskopijnych kryształkach po skałach wybuchowych; dzięki temu skały te prawie zawsze zawierają niewielkie ilości fosforu. Prócz tego istnieje cały szereg mniej rozpowszechnionych lub nawet rzadkich fosforanów: ołowiu, żelaza, manganu, glinu i innych metali. Turkus, znany drogi kamień, jest fosforanem glinu. Przez wietrzenie, czyli rozkład skał pod działaniem wody i powietrza, apatyt przechodzi w związki rozpuszczalne w wodzie i może być przyswajany przez rośliny, skąd fosforany dostają się do ciała zwierząt, głównie do kości, zębów, włosów i rogów zwierząt wyższych, do muszli mięczaków, skorup raków, szkieletów gąbek. Tkanka kostna zawiera 50–60% fosforanu wapnia w stosunku do ogólnej masy świeżej kości. Popiół kostny jest mieszaniną fosforanu wapnia z fluorofosforanem wapnia, a po części z solami magnezowymi. Fosfor występuje również jako składnik złożonych substancji białkowych, znajdujących się w tkance nerwowej i w mięśniach. Podczas pracy komórek układu nerwowego i mięśni zużywają się te złożone substancje, a wśród produktów ich rozkładu występuje fosforan sodowo-amonowy, rozpuszczalny składnik moczu. Stąd znaczne ilości fosforu znajdują się w wydzielinach ludzkich i zwierzęcych.

Ze szczątków pochodzenia organicznego tworzą się fosforyty, złożone z apatytu, bądź wydzielonego w skupieniach promienisto-kulistych jak u fosforytów w jarze Uszycy, dopływu Dniestru, bądź też — pod postacią tzw. konkrecji, czyli mniej lub więcej bezkształtnych skupień, zawartych w skałach piaskowcowych i marglistych. Takie są fosforyty polskich złóż fosforytowych, występujących w największej ilości nad Dniestrem, na rozległym, 450 km² liczącym obszarze. Eksploatowane są tam złoża w Niezwiskach, służące po przeróbce jako domieszka do nawozów sztucznych, wyrabianych przez fabryki w Chorzowie i Mościcach. W złożach tych fosfor znajduje się w samych konkrecjach, natomiast skała macierzysta zawiera fosforu niewiele. Konkrecje mają niekiedy zachowany kształt gąbek, z których powstały. Inne polskie złoża fosforytów znajdują się nad Wisłą — w Kazimierzu i Rachowie, w Grodzieńszczyźnie i na Wołyniu.

Złoża fosforytów o światowym znaczeniu posiada Francja w Algerze, Tunisie i Maroku oraz Stany Zjednoczone na Florydzie.

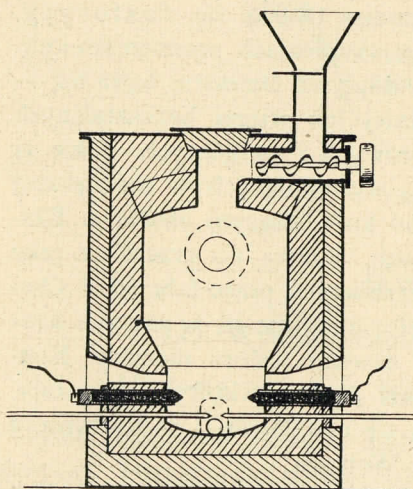
Z ekskrementów, głównie ptasich, tworzy się tzw. guano, a pod jego złożami skały wapienne przeobrażają się w złoża fosforytowe, dochodzące do 1 metra grubości.

W r. 1668 czy 1669 alchemik Brand w swoich poszukiwaniach substancji, która by przemieniała pospolite metale w złoto, powziął myśl zbadania moczu. Prażył on prawdopodobnie mocz z piaskiem. W ten sposób odkrył fosfor. Niezależnie od Branda Boyle w tymże czasie preparuje fosfor z moczu, przez prażenie odparowanego moczu z piaskiem. Pierwszy Scheele w roku 1781 otrzymał fosfor z popiołu kostnego.

Fosfor jest niezbędnym składnikiem białkowych substancji znajdujących się w jądrze komórek, zarówno zwierzęcych jak roślinnych; stąd to zapotrzebowanie fosforanów ze strony roślin i znaczenie nawozów fosforowych w rolnictwie.

W wieku XVIII nazwę fosforu nadawano wszelkiej substancji, która po wystawieniu na światło dzienne świeciła potem w ciemności. Ponieważ fosfor jako ciało proste posiada zdolność świecenia w ciemności (N) nazwę swą ($\varphi\omega\varsigma$ światło, $\varphi\phi\rho\varsigma$ niosący) początkowo otrzymał jako wspólną z innymi substancjami „fosforyzującymi” (np. CaS). Dzisiaj fosforem nazywamy tylko pierwiastek P. Lavoisier zaliczył fosfor do ciał prostych. Ciężar atomowy tego pierwiastka oznaczono jako 31,02; jest on więc mniejszy blisko o jedną część od c. at. siarki.

148. Otrzymywanie fosforu.



Rys. 108.

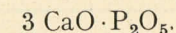
Obecnie fosfor otrzymuje się metodą prażenia w piecu elektrycznym fosforanów, np. popiołu kostnego z piaskiem i węglem (rys. 108).

Działanie prądu polega nie na elektrolizie, lecz na rozżarzeniu mieszaniny do bardzo wysokiej temperatury, podobnie jak to ma miejsce przy fabrykacji karbidu: Fosforan wapniowy możemy rozpatrywać jako związek dwóch tlenków CaO i P_2O_5 . Pierwszy posiada charakter zasadowy (z wodą bowiem tworzy zasadę $Ca(OH)_2$), drugi — kwaśny (jest bezwodnikiem kwasu fosforowego); zresztą w podobny sposób

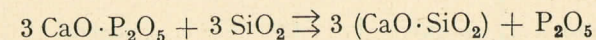
możemy zapatrywać się na wszystkie sole kwasów tlenowych. (patrz § 16).

Reakcje, zachodzące w temperaturach bardzo wysokich, często polegają na wymianie tlenków.

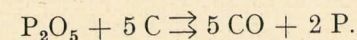
Wzór fosforanu wapniowego $Ca_3(PO_4)_2$ możemy wyrazić:



Działanie piasku polega na wyrugowaniu lotnego w wysokiej temperaturze pięciotlenku fosforu.

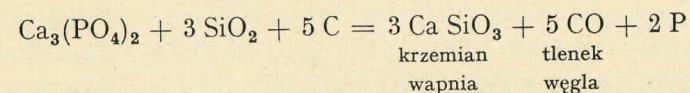


działanie węgla — na oddzieleniu tlenu od pięciotlenku fosforu



Para fosforu ulatnia się przez otwór w piecu i zestala w naczyniach z wodą.

Równanie, wyrażające całokształt procesu, napiszemy tak:



149. Alotropia i zastosowanie fosforu.

Fosfor jest ciałem stałym, prawie bezbarwnym. W temperaturze pokojowej daje się krajać jak воск.

Świecenie fosforu jest właściwością, którą posługujemy się w analizie lekarskiej przy rozpoznawaniu zatrucia fosforem. Zawartość żółtka destyluje się z parą wodną w ciemności. Nawet bardzo niewielkie ilości fosforu świecą się wtedy wyraźnie (zwłaszcza w tych miejscach chłodnicy, gdzie skrapla się para). Fosfor jest nadzwyczaj silną trucizną. Dawka śmiertelna nie przewyższa 0,15 grama. Robotnicy, narażeni na wchłanianie pary fosforu, zapadają na ciężkie choroby kości.

Fosfor przechowujemy pod wodą, albowiem na powietrzu powoli utlenia się, a w temperaturach $>30^\circ$ zapala. Fosfor należy wyjmować z wody tylko szczypcami. Dotykając się fosforu palcami narażamy się na zatrucie, również na ciężkie, trudno gojące się rany w tym wypadku, gdyby fosfor zapalił się nam w rękę.

Gdy fosfor bezbarwny ogrzewamy w atmosferze azotu lub innego nieczynnego chemicznie gazu do temperatury 250° , zachodzi przemiana fosforu w odmianę czerwoną, znacznie mniej trującą. Temperatura zapalności fosforu czerwonego wynosi powyżej 240° .

Poza różnicą fizjologicznego działania i temperatury zapłoniczenia, różnią się fosfor bezbarwny i czerwony ciężarem właściwym, rozpuszczalnością w CS_2 itd., co wskazuje podana niżej tablica.

Tablica 12. Własności fosforu bezbarwnego i czerwonego

	Ciężar wł.	t° topn.	Rozpuszczalność w CS_2	t° zapłon.
Fosfor bezbarwny . .	1,82	44°	dobra	< 40°
Fosfor czerwony . . .	2,35	500–600°	nie rozpuszcza się	> 240°

Mamy tu przykład alotropii w stanie stałym (porównaj z alotropią tlenu).

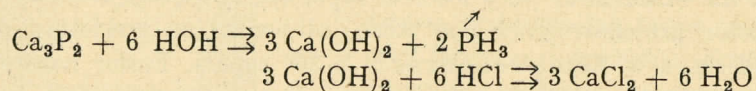
Czerwony fosfor bywa używany do wyrobu zapalek. Obu odmian fosforu używa się do wypełniania bomb zapalających.

Masa zapalowa główek zapalek zawiera zwykle chloran potasowy, dwuchromiany: potasu i baru ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, BaCr_2O_7), dwutlenek manganu, sproszkowane szkło, klej i barwnik. Boki pudełka powleczone są mieszaniną czerwonego fosforu, siarczku antymonu (Sb_2S_3) i deksytryny.

Dawniej do wyrobu masy zapalczanej używany był fosfor biały. Dziś to zastosowanie białego fosforu zabronione jest niemal we wszystkich państwach europejskich.

150. Fosforowodór.

Jeżeli fosforek wapnia (Ca_3P_2) wrzucimy do wody, zakwaszonej kwasem solnym, to wywiązuje się gaz, który w zetknięciu z powietrzem zapala się. Tworzą się kółka białego dymu. N.

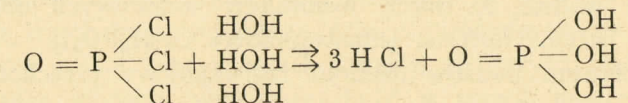


(Łatwą zapalność fosforowodoru przypisujemy domieszce P_2H_4). Gaz spala się na P_2O_5 i H_2O . Fosforowodór PH_3 , zwany przez analogię do amoniaku, fosforiakiem, jest gazem bezbarwnym, o wstrętnym zapachu zgniłej ryby, bardzo trującym. Związek fosforowodoru z jodowodorem HJ nazywamy jodkiem fosfonu (wzór PH_4J), na podobieństwo chlorku amonu (NH_4Cl).

151. Chlorki i tlenochlorek fosforu.

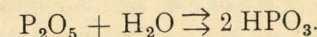
Chlorki fosforu: PCl_3 (ciecz) i PCl_5 (ciało stałe) łatwo ulegają całkowitej hydrolizie, podobnie jak chlorki siarki i innych niemetalii.

Istnienie tlenochlorku fosforu POCl_3 i jego hydroliza na kwas H_3PO_4 dają oparcie dla strukturalnego wzoru kwasu fosforowego.



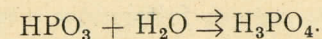
152. Tlenowe połączenia fosforu.

Otrzymywany ze spalania, zarówno białego jak czerwonego fosforu, biały proszek jest pięciotlenkiem fosforu P_2O_5 . Niezwykle to energiczny środek osuszający. Pięciotlenek fosforu, pochłaniając parę wodną z powietrza albo rozpuszczając się w wodzie, przemienia się w kwas, zwany kwasem metafosforowym



Poznaliśmy już w dośw. 15 (§ 16) kwasowy charakter tego związku. Kwas metafosforowy HPO_3 jest odpowiednikiem kwasu azotowego HNO_3 .

W roztworze wodnym odbywa się powolna przemiana tego kwasu, polegająca na przyłączeniu jednej cząsteczki wody



Powstaje wówczas kwas ortofosforowy, zwany potocznie kwasem fosforowym. Przemianę kwasu metafosforowego w ortofosforowy możemy przyspieszyć, ogrzewając roztwór albo dodając doń kwasu azotowego. Kwas ortofosforowy tworzy się także, gdy czerwony fosfor gotujemy ze stężonym kwasem azotowym, a po tym usuwamy całą zawartość kwasu azotowego w temperaturze nie przewyższającej 180°. Kwas ortofosforowy jest ciałem krystalicznym, które łatwo topi się i doskonale rozpuszcza w wodzie.

Kwas fosforowy jest kwasem trójzasadowym. Z zasadami tworzy on trzy szeregi soli:

- 1) sole obojętne, czyli trójmetaliczne,
- 2) kwaśne dwumetaliczne,
- 3) kwaśne jednometaliczne.

Przytaczamy dla przykładu sole sodowe i wapniowe.



Fosforan trójsodowy Na_3PO_4 posiada w roztworze wodnym odczyn alkaliczny, U. $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH}$,

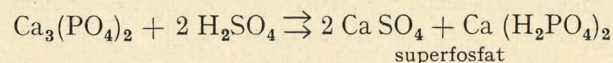
fosforan dwusodowy Na_2HPO_4 ma odczyn obojętny,
fosforan jednosodowy NaH_2PO_4 zdradza odczyn kwaśny.

Fosforany sodu, jak również potasu i amonu, są dobrze rozpuszczalne w wodzie. Z trzech fosforanów wapniowych dobrze rozpuszcza się jedynie fosforan jednowapniowy $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Pod wpływem kwasów fosforan trójwapniowy przechodzi w sól rozpuszczalną. U.

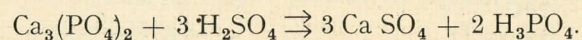
Fosforany stanowią niezbędny składnik mineralnego pożywienia roślin; gospodarstwa rolne, pragnące utrzymać urodzaje na wysokim poziomie, muszą się uciec do uzupełniającego nawożenia fosforanami. Jeżeli glebę nawozimy subtelnie zmieloną mączką fosforytową albo kostną, wprowadzamy do roli fosforan trójwapniowy $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, trudno rozpuszczalny. W tomasówce, czyli mączce z żużli Thomasa (patrz żelazo § 220), dajemy fosforan o wzorze $4 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, rozpuszczalny w słabych kwasach, np. w kwasie cytrynowym.

Rośliny przy pomocy kwaśnej wydzieliny swych korzonków potrafią rozpuścić obojętne fosforany wapniowe. Jednak działanie nawożenia mączką fosforytową lub kostną w pierwszym roku nie jest wielkie. Dodatni wpływ na plony rozkłada się tu na wiele lat. Znacznie szybciej podnosi żyzność roli tomasówka. Jeżeli jednak pragniemy wyzyskać możliwie całą wartość nawozową fosforanów w najbliższym okresie wegetacyjnym, musimy nawozić fosforanem kwaśnym jednowapniowym $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Na dobrej rozpuszczalności w wodzie polega wyższość tak zwanych superfosfatów nad innymi fosforanami. Fabrykacja superfosfatów polega na przeróbce fosforytów lub kości na mieszaninę gipsu i fosforanu jednowapniowego. Mączkę fosforytową lub kostną mieszamy z obliczoną ilością kwasu siarkowego (H_2SO_4 ; 6 H_2O), następuje wówczas reakcja

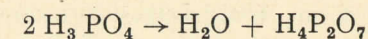


Za surowiec do wyrobu superfosfatu służą przeważnie fosforyty. Polskie fabryki superfosfatów przerabiają fosforyty sprowadzane z dalekich kopalni. Obecnie przystąpiono do zużytkowania ubogich złóż fosforytowych, znajdujących się w kraju, na przykład w jarach — biegnących w granicach Rzeczypospolitej — lewych dopływach Dniestru, również w paru miejscowościach w Kieleckim.

Jeżeli podziałamy odpowiednią ilością kwasu siarkowego, możemy z fosforanu trójwapniowego otrzymać kwas fosforowy.



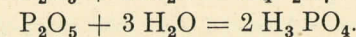
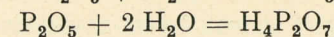
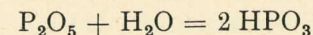
Kwas ortofosforowy ogrzany do temperatury 250° traci wodę i przechodzi w kwas pirofosforowy $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$.



podobnie też prażone fosforany kwaśne przechodzą w pirofosforany.

Pięciotlenek fosforu może być uważany za wspólny bezwodnik wszystkich trzech kwasów: meta-, orto- i pirofosforowego.

W rzeczy samej, wzory trzech kwasów tlenowych fosforu pięciowartościowego możemy wyprowadzić w sposób następujący:

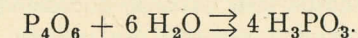


Kolejność otrzymywania kwasów z pięciotlenku fosforu i wody jest inna. W roztworze powstaje najpierw kwas metafosforowy. Gdy roztwór ogrzewamy, otrzymujemy kwas ortofosforowy. Gdy ogrzewamy bezwodny kwas ortofosforowy, przemieniamy go w kwas pirofosforowy.

Ortofosforany pierwszego, drugiego czy trzeciego szeregu wykrywamy w roztworze, strącając ich nierozpuszczalne sole obojętne, to znaczy zawierające jon PO_4''' . Jako odczynniki na ortofosforany służą jony Ag^+ (żółty osad), lub mieszanina jonów Mg^{++} i NH_4^+ (krystaliczny biały osad). U.

Spalanie fosforu w ograniczonym dopływie powietrza wytwarza, obok pięciotlenku, trójtlenek fosforu P_2O_3 a raczej P_4O_6 , ciało stałe, lecz bardziej lotne niż P_2O_5 . Możemy je oddzielić od P_2O_5 , korzystając z tej różnicy lotności.

P_2O_3 jest bezwodnikiem kwasu fosforawego.



Kwas fosforawy jest stałym ciałem krystalicznym. W roztworze posiada on silne własności redukujące (czym się to da wyjaśnić?).

153. Arsen As, antymon Sb i bizmut Bi.

Do grupy azotu i fosforu należą trzy pierwiastki, wyodrębnione już w okresie alchemicznym. Są nimi As, antymon Sb i bizmut Bi. W przyrodzie spotykamy te pierwiastki w małych ilościach, najczęściej w postaci siarczków, a niekiedy w stanie wolnym.

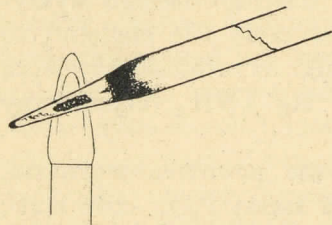
Rodzimy arsen jest ciemno-szary, skorupowy i ma wygląd niemetaliczny, podczas gdy antymon i bizmut są wyraźnie metaliczne. W zło-

zach kruszcowych, razem z siarczkami metali, napotykamy arsenki i antymonki lub związki złożone, w których arsen i antymon występują razem z siarką, jak np. w najważniejszym mineralu, arsenopirycie FeSAs . Siarczki, arsenki i antymonki w całej klasie siarczków bywają równopostaciowe, a więc jednakowo skryształizowane. Arsen tworzy oprócz tego i arseniany, równopostaciowe z fosforanami (np. w grupie apatyty chloroarsenian ołowiu $3\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$). Przez utlenienie arsenków i antymonków powstają tlenki As_2O_3 (naturalny arszenik) i Sb_2O_3 . Najważniejszym minerałem antymonu jest antymonit As_2S_3 , ogólnym wyglądem przypominający galenę, lecz słupowy lub nawet igiełkowaty, podczas gdy galena bywa ziarnista.

Metaliczny bizmut odznacza się różowawo-srebrzystą barwą.

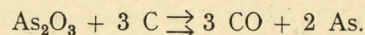
Z siarczków otrzymujemy wolne: arsen, antymon i bizmut, metodą spalania siarczków (porównaj spalanie pirytów § 98) a następnie redukcji węglem otrzymanych tlenków.

Doświadczenie 81. Otrzymywanie arsenu z arszeniku. W zwężeniu odciągniętej w ogniu i zatopionej rurki szklanej umieszczamy odrobinę arszeniku As_2O_3 (trucizna!), nieco wyżej węgielek (rys. 109).



Rys. 109.

Najpierw rozżarzamy węgielek, potem ogrzewamy arszenik. Na zimnych ścianach rurki tworzy się nalot (lusterko) arsenu. Węgiel odbiera od arszeniku tlen



Para arsenu pachnie czosnkiem. Jest trująca.

Arsen, antymon i bizmut używane są do stopów. Arsen wchodzi w skład wielu gazów bojowych. Minimalna ilość arsenu, dodana do ołowiu przy fabrykacji śrutu, zwiększa jego twardość. Antymonu używa się do stopu. (Pb 75, Sb 20, Sn 5 części), z którego wyrabiane są czcionki drukarskie.

Bizmut ma zastosowanie przy wyrobie stopów niskotopliwych. Stop Wooda (cyny jedna część, ołowiu dwie, bizmutu cztery, kadmu jedna) topi się w temperaturze $60,5^\circ\text{N}$.

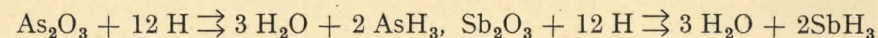
Spalając w powietrzu, arsen, antymon lub bizmut otrzymujemy tlenki As_2O_3 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 .

Tlenki arsenu i antymonu są bardzo silnymi truciznami (zwłaszcza tlenek arsenu).

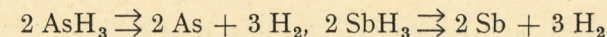
Wrzucone do naczynia, w którym reagują ze sobą cynk i kwas siarkowy, tlenki te, jak również wszelkie inne połączenia arsenu i antymonu, ulegają redukcji. Wodór, w chwili tworzenia się z reakcji, redukuje te związki na wodorki AsH_3 , SbH_3 , gazy niezwykle trujące.

Wodorki ogrzane łatwo dysocjują na parę odpowiedniego ciała prostego (As, Sb) i wodór. Są one palne.

Na reakcji otrzymywania wodorków



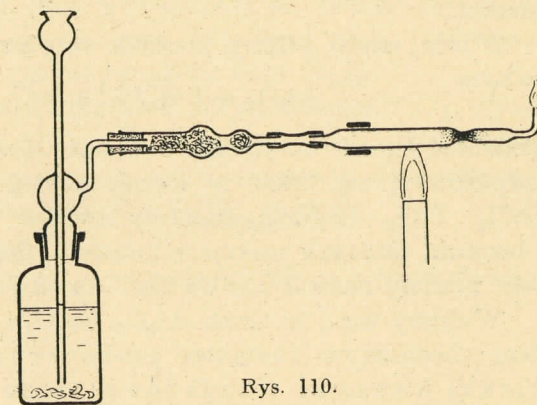
i następnie ich dysocjacji pod wpływem ogrzania.



oparta jest metoda wykrywania arsenu i antymonu, zwana metodą Marsha. Ma ona zastosowanie w analizie lekarskiej i sądowej, gdy zachodzi podejrzenie otrucia arszenikiem.

Wodór w chwili wywiązywania się z reakcji ($\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + 2\text{H}$) posiada silniejsze zdolności redukujące, aniżeli wodór gotowy (H_2).

Dlatego badany na zawartość arsenu płyn, na przykład w analizie lekarskiej sok żołądkowy, wprowadzamy w zetknięcie z reagującymi bezpośrednio kwasem siarkowym i cynkiem. Próbę wykonujemy w aparacie wyobrażonym na rys. 110.



Rys. 110.

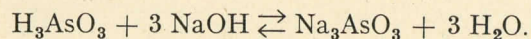
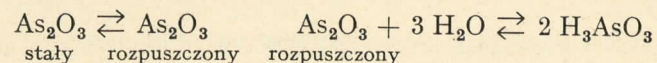
Wprowadzamy do aparatu zupełnie czysty cynk i takież kwas siarkowy.

Gdy odpowiednia próba przekona nas, że wodór całkowicie wyparł powietrze z aparatu, zapalamy gaz u wylotu rurki. Przeciągnięta nad płomieniem płytka porcelanowa pokrywa się tylko rosą. Przenosimy aparat pod wyciąg.

Jeżeli teraz wsączymy do aparatu kilka kropli płynu, zawierającego cego związku arsenu lub antymonu (dla stwierdzenia tego możemy nalać do wkraplacza roztwór As_2O_3 lub Sb_2O_3 w kwasie solnym), wtedy płomień pocznie dymić (niecałkowite spalanie AsH_3 lub SbH_3), a wprowadzona do płomienia płytka pokryje się czarnym nalotem arsenu lub antymonu.

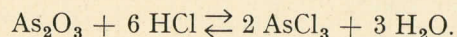
Możemy też zrobić inaczej; mianowicie ogrzać rurkę, którą wędrują zmieszane z nadmiarem wodoru (H_2) wodorki. Wtedy na ścianach wewnętrznych rurki, nieco dalej od płomienia, tam gdzie ścianki są zimne, osiada nalot (lusterko) arsenu lub antymonu (dysocjacja wodorków).

Arszenik słabo rozpuszcza się w wodzie, roztwór zaś reaguje jak kwas (arsenawy), albowiem z ługiem sodowym tworzy sól Na_3AsO_3 , arsenin sodowy. Uważamy przeto arszenik za bezwodnik kwasu arsenawego



Stężony kwas azotowy utlenia kwas arsenawy na kwas arsenowy H_3AsO_4 , którego sole, czyli arseniany, są bardzo podobne do fosforanów. Podobnie zachowuje się tlenek antymonu. Przypomnijmy sobie, że piroantymonian potasowy kwaśny $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ jest odczynnikiem na jon sodu. Podobnego charakteru związki, aczkolwiek nietrwałe, daje bizmut.

Z innej znów strony arszenik rozpuszcza się w stężonym kwasie solnym



Podobnie tlenek antymonu i tlenek bizmutu. Dwa ostatnie tlenki rozpuszczają się także w kwasie azotowym i siarkowym. Związki SbCl_3 , BiCl_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ możemy uważać za sole. Tlenki antymonu i bizmutu, których reakcja z kwasami doprowadza do tworzenia się soli, musimy nazwać tlenkami zasadowymi.

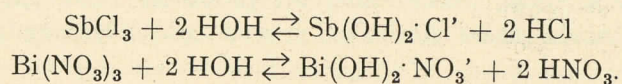
Widzimy więc, że tlenki As_2O_3 , Sb_2O_3 i Bi_2O_3 posiadają pod względem chemicznym charakter amfoteryczny, podwójny. Są to tlenki kwasowe i zasadowe zarazem. Możemy mówić o anionach AsO_4''' , $\text{Sb}_2\text{O}_7^{\text{IV}}$, SbO_3''' , AsO_3''' , i o kationach As''' , Sb''' , Bi''' . Ze względu na kwasowy to znów zasadowy charakter tlenków, na zdolność do tworzenia już to anionów już kationów, możemy pierwiastki As, Sb i Bi zaliczyć do niemetalu równie dobrze jak i do metalu. Bizmut posiada najsilniejszy, arsen najslabszy charakter metaliczny.

Ciężary atomowe arsenu, antymonu i bizmutu wynoszą

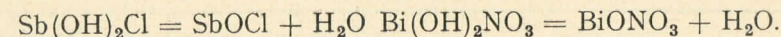
$$\text{As} = 74,91 \quad \text{Sb} = 121,76 \quad \text{Bi} = 209,00.$$

Metaliczny charakter pierwiastków wzrasta (kwasowy zaś maleje) w miarę wzrostu ciężaru atomowego.

Sole antymonu i bizmutu łatwo ulegają hydrolizie, to znaczy reakcji z wodą. Z roztworu tych soli w kwasach woda strąca osad. Osad przypisujemy solom, których kation zawiera grupę wodorotlenową.



Z soli $\text{Sb}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cl}'$, $\text{Bi}(\text{OH})_2 \cdot \text{NO}_3'$ możemy uważać każdą za pochodną odpowiedniej zasady, w której nie wszystkie grupy wodorotlenowe zostały zastąpione przez reszty kwasowe. Takie sole nazywamy solami zasadowymi (porównaj § 66). Sole zasadowe podczas odparowywania tracą wodę



Hydroliza soli Sb''' i Bi''' , jak w ogóle hydroliza wszelkich soli, jest reakcją odwracalną. Tu, w przypadku gdy sól strąca się z roztworu, możemy najłatwiej zaobserwować wpływ stężenia wody i kwasu na stopień przechylenia równowagi chemicznej. Dolewając wody wywołujemy zwiększenie się osadu, przeciwnie dolewając stężonego kwasu — jego zmniejszenie się i wreszcie zanik. U.

Działając siarkowodorem (pod wyciągiem!) na kwaśne roztwory: 1) AsCl_3 , 2) SbCl_3 , 3) BiCl_3 , otrzymujemy żółty osad As_2S_3 , czerwono-pomarańczowy osad Sb_2S_3 , ciemno-brunatny osad Bi_2S_3 .

Gdy przepuścimy chlor nad chlorkiem antymonowym SbCl_3 , otrzymamy chlorek antymonowy SbCl_5 . W podobny sposób otrzymujemy chlorek arsenowy AsCl_5 . Ogrzewając kwas arsenowy, antymonowy, bizmutowy, otrzymujemy tlenki As_2O_5 , Sb_2O_5 , Bi_2O_5 .

Znamy także siarczki As_2S_5 , Sb_2S_5 .

Arsen, antymon i bizmut są pierwiastkami trój- i pięciowartościowymi, podobnie jak fosfor.

154. Zestawienie pierwiastków grupy azotu.

W połączeniach z wodorem pierwiastki grupy azotu są tylko trójwartościowe. Trwałość wodorowego połączenia wzrasta w miarę zmniejszania się ciężarów atomowych. Wodorek bizmutu nie jest łatwy do otrzymania. SbH_3 dysocjuje w niskiej stosunkowo temperaturze, AsH_3 w nieco wyższej. PH_3 i NH_3 dysocjują dopiero pod wpływem wyładowań elektrycznych.

W połączeniach z chlorem pierwiastki P, As, Sb i Bi są pierwiastkami trój- i pięciowartościowymi. Chlorki fosforu hydrolizują całkowicie. Jest to cecha charakterystyczna dla chlorków niemetalu (porównaj siarkę). Hydroliza chlorków arsenu, antymonu i bizmutu nosi charakter odwracalny.

Azot i fosfor, zarówno trój- jak pięciowartościowe, tworzą tylko tlenki kwasowe. Zasadowość trójtlenków trzech pozostałych pierwiastków wzrasta w kierunku As, Sb, Bi. Tlenki, w których arsen, antymon

i bismut występują jako pierwiastki pięciowartościowe, są tlenkami o charakterze wyłącznie kwasowym.

W tablicy podanej niżej obserwujemy zależność własności fizycznych substancji prostych od ciężaru atomowego pierwiastków.

Tablica 13. Własności fizyczne azotowców.

	Ciężar at.	Ciężar wł. ciała stał.	Temperatura topnienia	Temperatura wrzenia
Azot	14,008	1,026	— 210,1°	— 195,8°
Fosfor	31,02	1,82—2,35	44°	280,5°
Arsen	74,91	4,69—5,73		
Antymon	121,76	6,69	630°	1440°
Bismut	209,00	9,78	271°	1560°

Naczelny pierwiastek, azot wyraźnie odróżnia się od pozostałych czterech pierwiastków. Podobne zjawisko miało miejsce we wszystkich rozpatrywanych dotąd grupach.

Zmuszeni byliśmy do rozpatrywania antymonu i bismutu, które pod względem fizycznym są metalami, wśród pierwiastków niemetalicznych. Istotnie bowiem pod względem chemicznym nie podobna ustalić jakiegokolwiek wyraźnej granicy pomiędzy własnościami fosforu i arsenu z jednej strony, arsenu zaś i antymonu z drugiej.

Fizyczne własności antymonu i bismutu, na przykład ich ciężar właściwy $> 5 \text{ g/cm}^3$, każałyby umieścić antymon i bismut wśród metali ciężkich.

Co do arsenu, jest on zarówno pod względem własności chemicznych, jak pod względem własności fizycznych pierwiastkiem przejściowym pomiędzy niemetalami a metalami ciężkimi.

Rozdział 14.

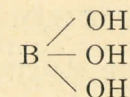
BOR. GLINOWCE

155. Bor B.

Pierwiastek bor nie występuje w postaci wolnej w przyrodzie. Ilość jego ogólnie jest oceniana na 0,001‰. Ponieważ nie jest znany w meteorytach żelaznych, przypuszczamy, że w jądrze ziemi brak tego pierwiastka. W skałach wybuchowych znane są borokrzemiany o złożonym składzie chemicznym, z nich najpospolitszy jest turmalin, boro-glino-krzemian litu, sodu, magnezu i żelaza z domieszkami potasu, manganu, chromu, wapnia i fluoru. Jest to jeden z najbardziej pod

względem chemicznym złożonych minerałów. Badaniu jego składu chemicznego poświęcono wiele czasu i pracy.

Podczas wybuchu wulkanów wydziela się na powierzchnię ziemi w stanie gazowym tlenek boru B_2O_3 , który łącząc się z wodą daje naturalny kwas borny H_3BO_3 .



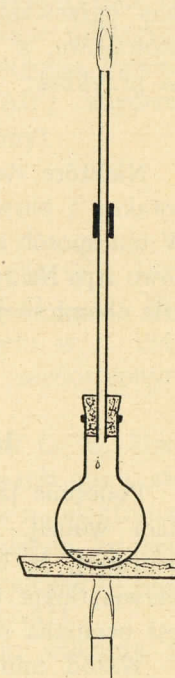
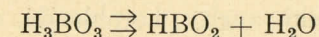
To samo ma miejsce w tzw. soffioni w Toskanii, gdzie szczeliny wydzielające tlenek boru rozrzucone są na przestrzeni 20 km²; kwas borny wydobywa się tu przez odparowywanie otrzymanego roztworu. W Tybecie i Persji natomiast z jezior, położonych w klimacie suchym w okolicach wulkanicznych, wydziela się czteroboran sodowy, zwany boraksem $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. W niemieckich złożach soli potasowych występuje wreszcie w gruzłach chloroboran magnezu, zwany boracytem, który powstał przez krystalizację z wody morskiej. Inne borany są minerałami rzadkimi.

Kwas borny H_3BO_3 jest ciałem stałym, krystalizującym w lśniące tabliczki, źle rozpuszczalne w zimnej, dobrze w gorącej wodzie. U. Jest to kwas słabo zdysocjowany na jony H^+ i H_2BO_3^- . O małym stopniu dysocjacji elektrolitycznej kwasu borowego świadczy słaby odczyn kwaśny jego roztworu (U) i niskie przewodnictwo elektryczne tegoż roztworu. H_3BO_3 ma zastosowanie w lecznictwie jako łagodny środek odkażający (płukanie gardła, przemycanie oczu).

Para alkoholu, zawierająca domieszkę H_3BO_3 , pali się pięknym zielonym płomieniem.

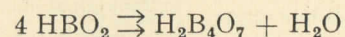
Doświadczenie 82. Rozpoznawanie kwasu bornego i boranów. W kolbce, zaopatrzonej w zwrotną chłodnicę powietrzną (rurka o średnicy 1 cm), ogrzewamy mieszaninę albo alkoholu etylowego i kwasu bornego, albo boraksu, kwasu siarkowego stężonego i alkoholu. Gdy zauważymy, że para skrapla się już u samego wylotu rurki, zapalamy ją tu (rys. 111). Obserwujemy zieloną barwę płomienia.

Kwas borny poddany prażeniu traci wodę i przechodzi w kwas metaborowy HBO_2 ;

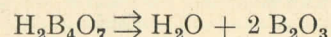


Rys. 111.

Ten zaś tracąc wodę przechodzi w kwas czteroborowy $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

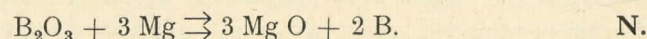


Ostatecznym produktem prażenia (w temperaturze czerwonego żaru) jest tlenek boru B_2O_3 (wzór strukturalny $\text{O}=\text{B}-\text{O}-\text{B}=\text{O}$).



Tlenek boru jest ciałem stałym, łatwo pochłaniającym wilgoć (tworzy się przy tym H_3BO_3).

Ogrzewanie tlenku boru z magnezem (także sodem lub potasem) powoduje rozżarzenie się masy



Jeżeli podziałamy na stopioną masę kwasem solnym, pozostaje wolny bor w postaci ciemnobrunatnego proszku.

Ciężar atomowy boru wynosi 10,82.

Bor spala się w powietrzu tworząc B_2O_3 . Ogrzewany w atmosferze azotu, tworzy azotek boru BN, który woda rozkłada na kwas borny i amoniak.

Boraks $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ma zastosowanie w technice oczyszczania metali (przed spawaniem). Tlenek borowy, który powstaje podczas ogrzewania boraksu, łączy się z tlenkami metali na sole łatwotopliwe, a przez to oczyszcza powierzchnię metalu od tlenków; na przykład: $\text{CuO} + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \rightleftharpoons 2 \text{NaBO}_2 + \text{Cu}(\text{BO}_2)_2$
 $\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.

Niektóre tlenki metaliczne rozpuszczają się w szkliwie stopionego boraksu i barwią je na kolor charakterystyczny dla danego metalu. W ten sposób sole chromu barwią szkliwo na zielono, manganu na fioletowo itp. Na tym polega metoda rozpoznawania metali, zwana w analizie chemicznej metodą perły boraksowej. U.

GLIN AL

156. Występowanie glinu w przyrodzie.

Podobnie jak bor, glin również nie występuje w przyrodzie w postaci wolnej. Ilości glinu związanego znajdujące się w skorupie ziemskiej, są bardzo duże. Glin jest najbardziej rozpowszechnionym pierwiastkiem po tlenie i krzemie, jego ilość w skorupie ziemskiej jest oceniana na 7,5%.

Wśród minerałów, zawierających glin, naczelne miejsce zajmują glinokrzemiany, jak skalenie, miki, augity, hornblendy, o których bę-

dzie mowa w rozdziale 16 § 183. Są to główne składniki skał krystalicznych, zarówno wybuchowych jak i metamorficznych. Przez ich wietrzenie powstają albo uwodnione krzemiany glinu, z kaolinem jako głównym składnikiem gliny na naczelnym miejscu, albo też wodorotlenki, jak diaspor $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i boksyt o dość zmiennym składzie. Tlenek glinu Al_2O_3 występuje jako minerał korund, mający dwie odmiany szlachetne: czerwony rubin i niebieski szafir. Korund odznacza się wielką twardością (tw. 9), ustępującą tylko twardości diamentu. Skała korundowa, zawierająca prócz tego tlenek żelaza zwany magnetytem, nazywa się szmirgłem i bywa używana do wyrobu tarcz szlifierskich, płócien i papierów szmirglowych.

W ostatnich czasach rozwinął się bardzo przemysł drogich kamieni syntetycznych, tj. kamieni skryształizowanych sztucznie i zabarwionych różnymi domieszkami na różne barwy. Są to syntetyczne rubiny i spinele (gliniany magnezu). Piękne, duże rubiny i szafiry w syntetach, jakie często widzimy na wystawach jubilerskich, są takimi klejnotami syntetycznymi; odróżnienie ich od kamieni naturalnych wymaga badania mikroskopowego, gdyż co do twardości i wyglądu zupełnie nie różnią się od kamieni naturalnych.

Dzięki rozwojowi tego przemysłu można było znacznie ulepszyć tańsze gatunki zegarków, dając na łożyska osi tanie syntetyczne rubiny, zamiast dawniej stosowanych naturalnych, o wiele droższych.

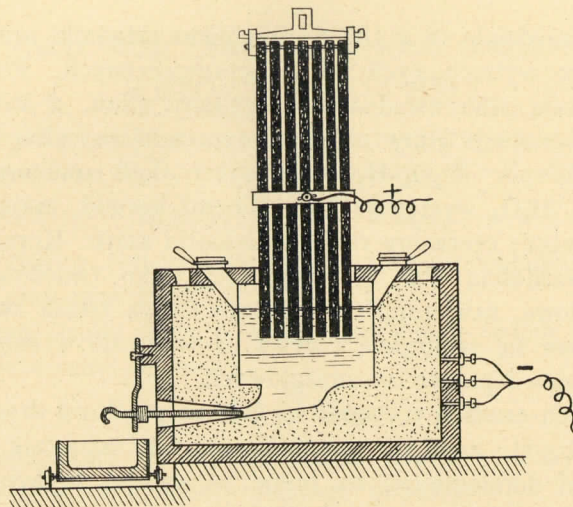
Prócz wymienionych dotychczas związków glinu występują jeszcze: fluorki, z których najważniejszy jest kriolit $3 \text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$, używany do elektrolizy glinu, dalej — fosforany, siarczany (aluny).

157. Otrzymywanie glinu.

Pierwszy F. Wöhler, uczony niemiecki otrzymał glin w r. 1827, działając na chlorek glinu potasem ($\text{AlCl}_3 + 3 \text{K} \rightleftharpoons 3 \text{KCl} + \text{Al}$). Nie wielkie ilości zbitej masy metalu wyodrębniono dopiero w r. 1845. Drogie metody otrzymywania czyniły glin metalem niedostępnym, jeśli chodziło o zastosowanie techniczne.

W roku 1886 młody chemik amerykański, 21 letni C. M. Hall (student Oberlin College) odkrył tanią metodę otrzymywania glinu, stosowaną odtąd na wielką skalę w przemyśle. Polega ona na elektrolizie tlenku glinu (ściślej boksytu), rozpuszczonego w stopionym kriolicie. W parę miesięcy po wynalazku Hall'a i niezależnie zupełnie to samo odkrycie zrobił młody chemik francuski P. L. T. Héroult.

Przyrząd (piec) używany do elektrolizy boksytu, widzimy na rys. 112.



Rys. 112.

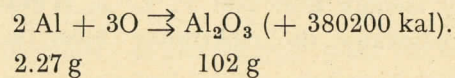
Ścianki pieca stanowią katodę. Anoda składa się z licznych płyt węglowych. Tlen wydzielający się na anodzie stopniowo spala ją. Glin metaliczny zbiera się na dnie pieca, skąd może być usuwany do form przez upust w dnie.

158. Własności i zastosowanie glinu.

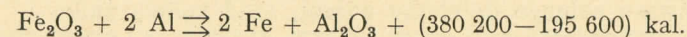
Glin znajduje obecnie coraz szersze zastosowanie. Mała gęstość tego metalu, wynosząca 2,7, czyli blisko jedną trzecią gęstości żelaza, czyni go specjalnie przydatnym do wyrobu metalowych części statków powietrznych, przyrządów fizycznych itp. Glin posiada wysokie przewodnictwo elektryczne; w zastosowaniu do wyrobu kabli może współzawodniczyć z miedzią. Glinu używamy do lekkich stopów. Brąz glinowy (5–10% Al, 95–90% Cu) posiada barwę żółto-złocistą i znaczną odporność, magnal (glin z 6–30% magnezu) lżejszy jest od czystego Al, łatwy do obróbki, duralumin lub dural (0,55% Mg, 3,5–5,5% Cu, 0,5–0,8% Mn, reszta Al) daje się hartować i polerować. Temperatura topnienia glinu wynosi 658,8° (doświadczenie z drutem aluminowym w płomieniu: 1) palnika bunsenowskiego, 2) lampki spirytusowej). U.

Pylek glinowy, wdmuchiwany w płomień bunsenowski, spala się i świeci. U.

Ciepło spalania glinu jest bardzo wysokie.



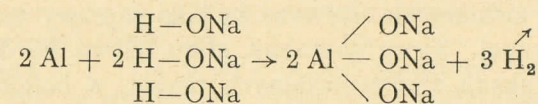
Doświadczenie 83. Redukcja tlenku żelazowego przy pomocy glinu. Ucieramy w moździerzu 12 gramów suchego tlenku żelazowego Fe_2O_3 (tlenku żelazowego magnes nie przyciąga) z 3,6 grama proszku glinowego. Mieszaninę wsypujemy do tygielka szamotowego, ustawionego w miseczce z piaskiem na tekturze azbestowej. Na wierzch nasypujemy trochę sproszkowanego magnezu. Do mieszaniny wkładamy kawałek wstążki magnezowej, która służyć będzie jako zapal. Zapalamy zapal nie nachylając się nad tygłem. Mieszanina rozżarza się gwałtownie. Po ostygnięciu tygla i pokruszeniu jego zawartości będziemy mogli wyłowić magnesem drobne kulki wytworzonego żelaza.



Glin jest potężnym środkiem redukującym w wysokiej temperaturze (podobnie jak magnez): redukuje on tlenek chromu Cr_2O_3 , otrzymujemy przy tym metaliczny chrom; w ten sam sposób możemy otrzymywać z tlenku manganu mangan.

Egzotermiczna reakcja glinu i tlenku żelaza może nam służyć jako źródło wysokich temperatur. Mieszanina glinu i tlenku żelaza nazywa się termitem (greckie $\tau\theta\ \vartheta\epsilon\rho\mu\omicron\nu$ = ciepło), ogrzewanie przy pomocy egzotermicznych reakcji glinu — aluminotermią. Termitu używa się do spawania belek żelaznych, do rozsadzania zatorów lodowych itp. Na glin działają zarówno kwasy (oprócz kwasu azotowego), jak zasady. U.

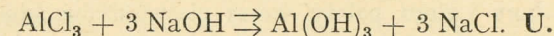
Działanie alkali na glin tłumaczymy sobie w sposób następujący:



Wodorotlenek potasu zachowuje się tak samo, jak wodorotlenek sodowy. Węglany alkaliczne reagują dzięki hydrolizie, jak wodorotlenki. Związek $\text{Al}(\text{O Na})_3$ nazywamy glinianem sodowym.

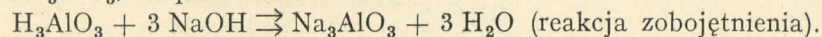
159. Połączenia glinu.

Gdy działamy na roztwór chlorku glinowego, otrzymanego z reakcji $\text{Al} + 3 \text{ HCl} = \text{AlCl}_3 + 1\frac{1}{2} \text{ H}_2$, albo na roztwór gotowej soli glinowej (np. siarczanu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ lub alunu) wodorotlenkiem sodowym, to powstaje początkowo osad wodorotlenku glinowego

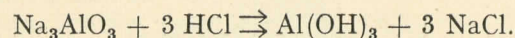


Jeżelibyśmy omówiony nieco wyżej związek $\text{Al}(\text{ONa})_3$ uważali za sól, wtedy $\text{Al}(\text{OH})_3$ musi być kwasem (słabym). Wzór jego możemy napisać, jak zwykle piszemy wzór kwasów, H_3AlO_3 . (Porównaj kwas borny).

Gdy dalej dolewamy wodorotlenku sodowego po kropli, osad znika. Znikanie osadu tłumaczymy sobie w ten sposób, że tworzy się sól Na_3AlO_3 , rozpuszczalna w wodzie



Gdy znowu dolewamy po kropli kwasu solnego, glinian sodowy rozkłada się, tworzy się osad



Gdy kwasu solnego dolejemy więcej, osad znowu znika.
 $\text{Al(OH)}_3 + 3 \text{HCl} \rightleftharpoons \text{AlCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (nowa reakcja zobojętnienia).

Glin tworzy kationy Al^{+++} i aniony AlO_3^{---1} . Pierwiastki o takim dwoistym zachowaniu się nazywamy pierwiastkami amfoterycznymi (§ 153).

Jeżeli przeprowadzamy doświadczenie z wodorotlenkiem potasowym, otrzymamy podobne wyniki. Natomiast wodorotlenek amonowy, dolany w nadmiarze, nie rozpuszcza wytrąconego osadu. U.

Rozpuszczony w gorącej wodzie kryształ alunu barwi fioletowy wyciąg lakmusowy na czerwono (U). Świadczy to o hydrolizie tej soli.

Siarczki i węglany glinu, podobnie jak siarczki niemetali, hydrolizują całkowicie i nieodwracalnie.

Rozpuszczalne sole glinu w wodzie znajdują liczne zastosowania techniczne. W farbiarstwie używane są jako zaprawy (patrz barwniki, chemia organiczna). Sporo siarczanu glinu używa się do wyrobu papieru, do fabrykacji nieprzemakalnych tkanin, w białoskórnictwie.

Ogromne znaczenie posiadają związki glinu, powstałe z połączenia glinki Al_2O_3 z krzemionką, czyli dwutlenkiem krzemu SiO_2 , wodą H_2O i tlenkami zasadowymi. Noszą one nazwę glinokrzemianów. Użytkowanie naturalnych glinokrzemianów i fabrykacja sztucznych stanowi rozległy i ważny dział przemysłu, zwany przemysłem ceramicznym. Zaznajomimy się z glinokrzemianami przy rozpatrywaniu krzemu (rozdział 16 §§ 183, 186).

160. Glinowce.

Ciężar atomowy boru wynosi 10,82, glinu 26,97.

Do rodziny boru i glinu należy szereg pierwiastków, których rozpatrywaniu nie możemy poświęcać miejsca w tej książce. Są to pierwiastki bardzo rzadkie. Ograniczamy się tu do podania ich nazw i ciężarów atomowych.

Skand 45,10	Lantan 138,92
Itr 88,92	Aktyn

¹ Jest podstawą do mniemania, że tworzą się raczej jednowartościowe aniony AlO'_2 .

Co do chemicznego charakteru glinowców, wypada zauważyć, że zasadowy charakter ich wodorotlenków wzrasta wraz ze zwiększaniem się ciężaru atomowego pierwiastków: H_3BO_3 jest słabym kwasem, Al(OH)_3 posiada własności amfoteryczne, wodorotlenek lantanu La(OH)_3 jest wyraźnie zasadowy. Do glinowców należy promieniotwórczy pierwiastek aktyn (Ac), odkryty przez Debierne'a w r. 1899.

Rozdział 15.

WĘGIEL I JEGO ZWIĄZKI NAJPROSTSZE. PALIWA.

161. Dwutlenek węgla. Dane historyczne.

Uczony flamandzki Van Helmont (1577—1644), któremu zawdzięczamy wprowadzenie do nauki nazwy „gaz“, od zwykłego powietrza odróżnia powietrze, które nazywa „gazem leśnym“ i które otrzymuje działając kwasami na wapienie. Van Helmont stwierdza, że ten gaz wytwarza się podczas fermentacji soku winogronowego i podczas spalania węgla, odkrywa go również w mineralnych wodach w Spa i nadmienia o jego występowaniu w Psiej Grocie pod Neapolem.

Odkrycie Van Helmonta poszło w zapomnienie tak dalece, że w wieku XVIII uczony angielski Józef Black (1728—1799) wykrywa omawianą substancję na nowo w produktach rozkładu alkali łagodnych i nazywa „stałym powietrzem“ (fixed air).

T. Bergman w r. 1774 mówi o „kwasie powietrza“. W roku 1781 Lavoisier dowodzi, że wspomniany „kwas“ jest połączeniem tlenu i węgla.

Prace Dumas'a, Stas'a i innych uczonych XIX wieku ustalają, że gaz, o którym wciąż mowa, składa się z 12 części węgla i 32 części tlenu. Nazywamy go dziś dwutlenkiem węgla w odróżnieniu od gazu, zawierającego na tyleż części węgla 16 części tlenu i noszącego nazwę tlenku węgla.

162. Dwutlenek węgla w przyrodzie.

Wielkie ilości dwutlenku węgla, związanego w węglanach (głównie wapnia i magnezu), biorą poważny udział w budowie skorupy ziemskiej. Wody naturalne zawierają sporo dwutlenku węgla w postaci rozpuszczonej. W wielu miejscowościach o charakterze wulkanicznym dwutlenek węgla wydobywa się z rozpadlin i jako cięższy od powietrza wypełnia zagłębienia gruntu, jak np. w Psiej Grocie pod Neapolem i w Dolinie Śmierci na wyspie Jawie. W atmosferze na 100 objętości powietrza przypada 0,03 objętości dwutlenku węgla.

W nieustannym biegu procesów butwienia, palenia, oddychania i fermentacji, w przemysłowych procesach wypalania węglanów (wapno, cementy) wytwarzają się spore ilości dwutlenku węgla, powodując przy

braku przewiewu lub w obecności mgły lokalny wzrost stężenia tego gazu w powietrzu. Czynnikiem, który zda się wyrównywać wspomniany przyrost stężenia, jest zużycie dwutlenku węgla w procesie roślinnej asymilacji CO_2 i jego mineralizacji pod postacią węglanów. Energię, potrzebną do asymilacji węgla ze związku CO_2 czerpią rośliny zielone, zarówno lądowe jak wodne, z promieni słonecznych.

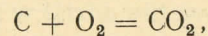
Należy zachować wielką ostrożność zwiedzając stare, zaniebane podziemia lub studnie, jak również zapuszczając się w głąb nieznanymi pieczar. W razie, gdy są one napełnione dwutlenkiem węgla, możemy łatwo udusić się. Szkodliwe dla zdrowia jest już oddychanie powietrzem zawierającym kilka $\%$ dwutlenku węgla. W powietrzu wydychanym z płuc mieści się $3,7\%$ CO_2 . Powietrze, przeładowane dwutlenkiem węgla, jako cięższe od powietrza czystego, jest bardziej niebezpieczne dla niewielkich zwierząt niż dla ludzi (Psia Grota, Dolina Śmierci). Co do roślin, znoszą one o wiele większe stężenie dwutlenku węgla niż zwierzęta, a nawet rozwijają się lepiej, jeżeli powietrze sztucznie zasilamy czystym dwutlenkiem węgla. Doświadczenia wykonane w cieplarniach wskazują, iż zwiększenie zawartości CO_2 w powietrzu do $0,5\%$ podwaja szybkość asymilacji. Powiększenie zawartości dwutlenku węgla do 10% działa już na rośliny szkodliwie. Jak wiadomo, rozpuszczalność gazów w cieczach maleje wraz ze wzrostem temperatury. W związku z lepszą rozpuszczalnością CO_2 w wodzie zimnej niż ciepłej, strefą najobfitszej roślinności morskiej jest pas umiarkowany, nie zaś gorący.

163. Otrzymywanie dwutlenku węgla.

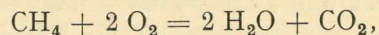
Dla przypomnienia dobrze znanych reakcji otrzymywania dwutlenku węgla damy tu ogólne ich zestawienie w postaci równań.

Otrzymujemy dwutlenek węgla:

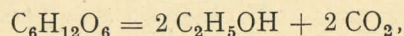
1) ze spalania węgla (w dostatecznej ilości powietrza lub tlenu):



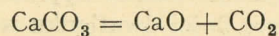
2) ze spalania związków zawierających w swym składzie węgiel, na przykład metanu:



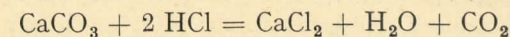
3) z alkoholowej fermentacji cukrów, na przykład cukru gronowego:



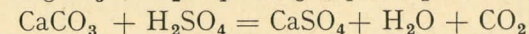
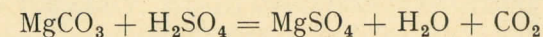
4) z prażenia węglanów:



5) z reakcji węglanów i kwasów:

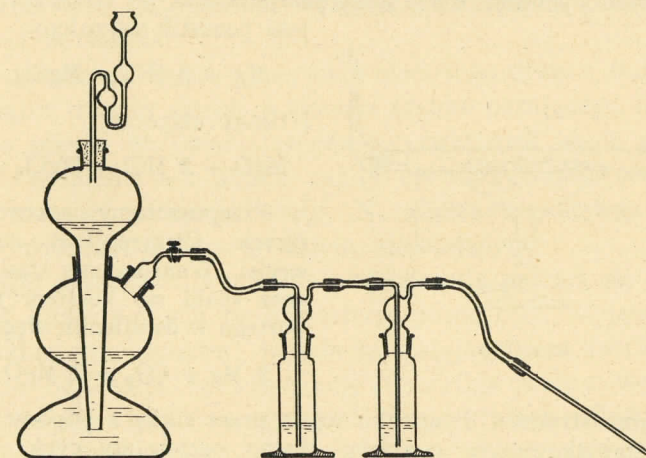


Na wielką skalę otrzymujemy dwutlenek węgla dwiema metodami: 1) przez prażenie wapieni lub magnezytu, 2) przez spalanie koksu lub gazu generatorowego w powietrzu (przytem ze spalania powstaje mieszanina dwutlenku węgla i azotu). Poza tym otrzymujemy CO_2 w przemyśle fermentacyjnym jako produkt uboczny podczas przerobu cukru na alkohol. Wreszcie jednym z technicznych sposobów otrzymywania CO_2 jest działanie rozcieńczonego kwasu siarkowego na magnezyt lub też na sproszkowany marmur.



Marmuru używamy w postaci mialu i nieustannie mieszamy go z kwasem, aby możliwie uniknąć tworzenia się na jego ziarnkach warstwy źle rozpuszczalnego siarczanu wapnia, która by izolowała od działania kwasu głębiej położone warstwy ziarna marmuru.

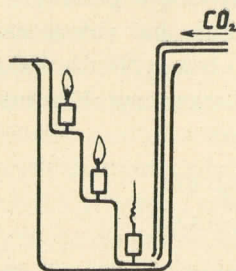
164. Spalanie w dwutlenku węgla.



Rys. 113.

Doświadczenie 84. W aparacie Kippa działamy kwasem solnym na kawałki marmuru. Gaz uwalniamy od HCl przepuszczając przez płuczkę z wodą i osuszamy, przepuszczając przez płuczkę ze stężonym kwasem siarkowym (rys. 113).

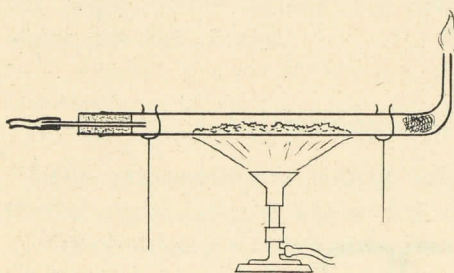
Do zlewki, w której umieściliśmy na różnych poziomach kilka zapalonych świeczek, wpuszczamy dwutlenek węgla (patrz rys. 114). Świeczki gasną, poczynając od tej, która jest położona najniżej (CO_2 jest cięższy od powietrza).



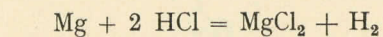
Rys. 114.

Do zlewki zrównoważonej na wadze nalewamy dwutlenku węgla. Zlewka zaczyna przeważać.

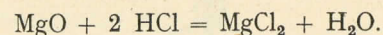
Napełniamy dwutlenkiem węgla spory cylinder. Zanurzamy w cylindrze zwiniętą spiralnie i zapaloną w powietrzu wstążkę magnezową. Po spalaniu magnezu nalewamy do cylindra rozcieńczonego kwasu solnego i wstrząsamy zawartość cylindra. Kwas solny przeprowadza do roztworu magnez, jeśli pozostał niespalony:



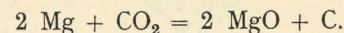
Rys. 116.



i tlenek magnezu:

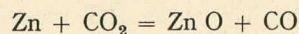


Przepuszczamy roztwór przez sączek. Otrzymujemy na sączku węgiel. Wnioskujemy stąd, że magnez spalił się kosztem tlenu zawartego w dwutlenku węgla.



Przeciągamy strumień dwutlenku węgla przez rurkę z odpornego szkła, napełnioną sproszkowanym cynkiem. Mocno ogrzewamy cynk. Przy odpowiednim uregulowaniu przepływu CO_2 uda się nam stwierdzić, że gaz wydobywający się ze zwężonego wylotu rurki jest gazem palnym (Patrz rys. 116).

Cynk odebrał od cząsteczek dwutlenku węgla połowę tlenu



Tlenek węgla jest gazem palnym.

165. Własności i zastosowanie dwutlenku węgla.

Dwutlenek węgla jest gazem około $1\frac{1}{2}$ raza cięższym od powietrza. Jeden litr dwutlenku węgla w normalnych warunkach (0° , 760 mm) waży 1,9768 grama, gdy 1 litr powietrza waży 1,2928 g, a 1 litr wodoru 0,08988 g. Gęstość dwutlenku węgla względem wodoru wynosi zatem 22, co zgadza się z ciężarem cząsteczkowym CO_2 , obliczonym jako $12 + 2 \times 16 = 44$ (ciężar cząsteczkowy gazu równa się podwojonej jego gęstości względem wodoru). Spalanie węgla w dostatecznej ilości tlenu w przestrzeni zamkniętej nie powoduje ani zwiększenia się, ani też zmniejszenia ogólnej objętości gazu (po jego ostygnięciu). Zatem w myśl zasady Avogadry, każda cząsteczka dwutlenku węgla mieści w sobie oba atomy cząsteczki tlenu.

Dwutlenek węgla łatwo skrapla się. Już Faraday skroplił go w r. 1823 w zatopionej rurce; w jednym ramieniu tej rurki gaz był wytwarzany z reakcji węglanu i kwasu siarkowego, w drugiej oziębiany. Ciśnienie potrzebne do skroplenia dwutlenku węgla wynosi w temperaturze pokojowej kilkadziesiąt atmosfer. W technice dwutlenek węgla bywa skraplany w stalowych flaszach i w nich idzie na rynek jako produkt handlowy. Skroplonego dwutlenku węgla używa się do nasycań wód i napojów i, na wielką skalę, do chłodzenia. W oziębiarkach okrętowych CO_2 posiada wyższość nad ciekłym amoniakiem jako substancja bezwonna.

Gdy dwutlenek węgla wypływa z otwartego otworu stalowej flaszki na zewnątrz, zostaje on w postaci szybko parującego, lecz nie topniejącego śniegu. N. Oziębiając gazowy dwutlenek węgla w otwartym naczyniu (ciśnienie = 1 atm.), nigdy nie otrzymamy ciekłego CO_2 , chociaż możemy otrzymać stały. N. Mieszanina stałego dwutlenku węgla i eteru jest silnym środkiem oziębiającym.

Na ogół dwutlenek węgla nie podtrzymuje palenia się materiałów, składających się z łatwo palnych (w atmosferze powietrza). Wyjątek stanowią potas, sód, wapń, magnez; metale te spalają się w dwutlenku węgla całkowicie odtleniając tę substancję (powstaje wolny węgiel). Cynk i żelazo (metale ciężkie) w wysokich temperaturach odbierają od CO_2 tylko połowę tlenu (dośw. 84); powstaje wówczas palny tlenek węgla.

Dwutlenek węgla jest materiałem stosowanym do gaszenia płomienia. Niektóre typy gaśnic przenośnych mają w metalowym płaszczu naczynka szklane z roztworami sody i kwasu siarkowego. Rozbicie naczyń wywołuje reakcję; z otworu metalowej gaśnicy otrzymujemy obfity strumień CO_2 .

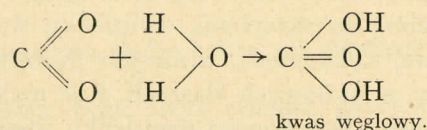
Dwutlenek węgla stosowany jest na szeroką skalę w cukrownic-

twie. Jest on używany do zobojętnienia nawapnionego soku. Niektóre gałęzie przemysłu chemicznego wytwarzają i zużywają wielkie ilości dwutlenku węgla, np. fabrykacja sody.

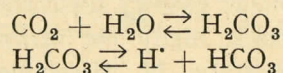
166. Kwas węglowy i jego sole. Soda.

Dwutlenek węgla, znany dawniej pod nazwą kwasu węglowego, dzisiaj pod nazwą bezwodnika kwasu węglowego lub krócej bezwodnika węglowego, jest gazem dobrze rozpuszczającym się w wodzie. Jedna objętość wody pochłania w temperaturze 15° mniej więcej jedną objętość (ściślej 1,019 objętości) dwutlenku węgla; w 0° rozpuszczalność CO₂ w wodzie wynosi 1,713 objętości. Gdy zakryjemy dłonią kolbkę wstrząsając w niej gazowy CO₂ z niewielką ilością wody, zauważymy spadek ciśnienia — kolbka przywiera do dłoni. U.

Roztwór wodny dwutlenku węgla zawiera kwas węglowy

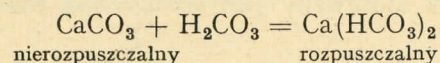


Znany jest — z lekka kwaskowaty smak wody, nasyconej (pod ciśnieniem kilku atmosfer) bezwodnikiem węglowym. Woda taka nosi nazwę sodowej, dlatego że jednym ze sposobów otrzymywania CO₂ jest działanie kwasów na sodę. Rozczyn lakmusu wlany do wody sodowej czerwienieje. U. W roztworze wodnym mamy do czynienia z równowagą



CO₂ usuwamy łatwo z wody przez jej zagotowanie.

Jakkolwiek kwas węglowy należy do kwasów słabych, usuwamy jego jon wodorowy występuje w przyrodzie jako potężny czynnik chemiczny. Dwutlenek węgla, zawarty w opadach atmosferycznych, dopomaga rozkładowi złożonych krzemianów, wchodzących w skład pierwotnej skorupy ziemskiej, że wymienimy tylko skał KAlSi₃O₈, składnik skał granitowych. Oprócz węglanów metali alkalicznych, wszystkie inne należą do substancji praktycznie nierozpuszczalnych w czystej wodzie. Natomiast wodny roztwór kwasu węglowego rozpuszcza węglany. Woda naturalna, która zawsze zawiera chociaż niewielkie ilości CO₂, powoduje częściowe rozpuszczanie się napotkanych na swej drodze wapieni (patrz woda twarda, § 34).

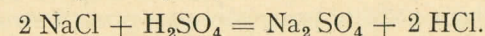


Gdy do wody wapiennej nalejemy małą ilość wody sodowej, zaobserwujemy zmętnienie wody wapiennej. Zawiesinę tę możemy rozpuścić w nadmiarze wody sodowej. Po doprowadzeniu roztworu do wrzenia, występuje na ściankach zlewki osad obojętnego węglanu wapnia. U.

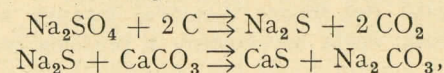
Węglan potasowy (potaż) jest głównym składnikiem popiołu roślin lądowych, sodowy zaś, czyli soda, morskich. Aż do końca wieku XVIII popiół otrzymywany z wodorostów morskich był jedynym źródłem sody. Na wpół stopiony materiał, uzyskany z popiołu i zawierający zaledwie 25% sody, przywożono okrętami do Europy pod nazwą „sody naturalnej”. Akademia Francuska wyznaczyła w r. 1791 nagrodę 100 000 franków za wynalezienie sposobu otrzymywania sody z soli kuchennej. Nagrodę otrzymał Mikołaj Leblanc.

Metoda Leblanc'a, stosowana i dzisiaj, polega: 1) na wytwarzaniu siarczanu sodu, 2) na jego ogrzewaniu z węglem i miałem kredowym (CaCO₃).

Fabrykacja siarczanu sodu idzie w parze z otrzymywaniem wielkich ilości chlorowodoru (patrz § 67).

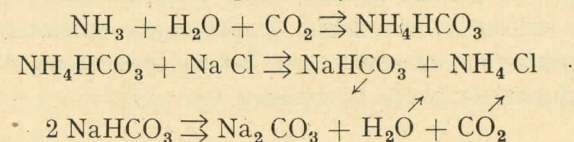


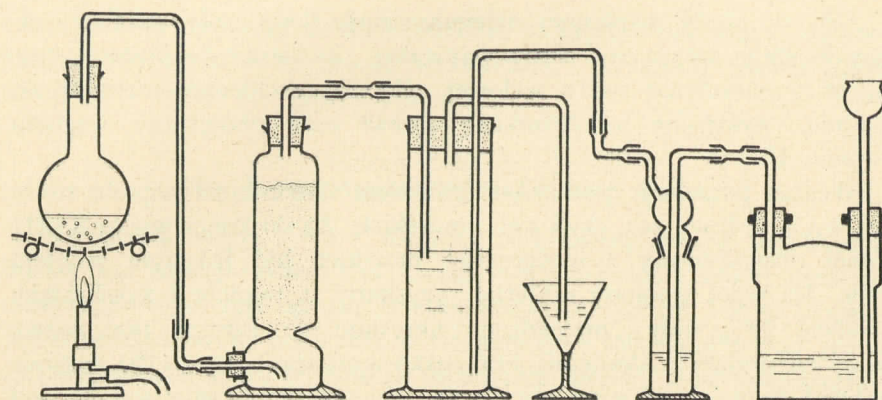
Prażenie siarczanu sodowego z węglem i kredą w ruchomych piecach doprowadza do całkowitego odtlenienia siarczanu, następuje wymienna reakcja utworzonego stąd siarczku z kredą



Zawartość pieca, po dokładnym jej wyprażeniu, ługujemy wodą. Celem otrzymania sody z roztworu, ogrzewamy go w płytkich panwiach. Otrzymujemy uwodnioną sodę krystaliczną Na₂CO₃ · 10 H₂O jako produkt główny, kwas solny jako uboczny produkt fabrykacji, wreszcie siarczek wapnia CaS jako produkt odpadkowy (co prawda 85% siarki, zawartej w siarczku wapnia, daje się odzyskać i przerobić na kwas siarkowy).

Drugą, bardziej rozpowszechnioną w czasach obecnych, metodą otrzymywania sody jest belgijska metoda Solvay'a. Za materiał wyjściowy i tu służy chlorek sodowy. Fabrykacja polega na syntezie kwaśnego węglanu amonowego, a następnie na podstawieniu w cząsteczkach tej soli rodnika amonowego sodem. W ten sposób otrzymujemy kwaśny węglan sodowy, który podczas prażenia rozkłada się na wodę, dwutlenek węgla i sodę bezwodną (porównaj § 66).



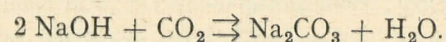


Rys. 117.

Doświadczenie 85. Otrzymywanie sody metodą Solvay'a. Rys. 117.

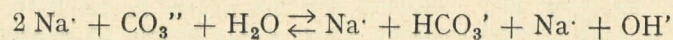
Stężony roztwór chlorku sodowego w cylindrze najpierw nasycamy amoniakiem, po czym w ciągu godziny przepuszczamy przezeń strumień dwutlenku węgla. Powstaje drobnokrystaliczny, biały osad kwaśnego węglanu sodowego. Potrzebny nam amoniak wytwarzamy ogrzewając 25%-owy wodny roztwór NH_3 ; postępujemy tu w ten sam sposób jak w procesie technicznym, który posługuje się wodą amoniakalną, otrzymaną z gazowni. Dwutlenek węgla otrzymujemy działając (we flaszcze Woulfe'a) kwasem solnym na marmur; w przemyśle dwutlenek węgla uzyskujemy z prażenia wapieni.

Trzecim sposobem można wytwarzać sodę nasycając dwutlenkiem węgla wodorotlenek, otrzymany drogą elektrolizy (soda elektrolityczna)



Jest to sposób drogi. Metody elektrolitycznej używa się raczej do otrzymywania potażu.

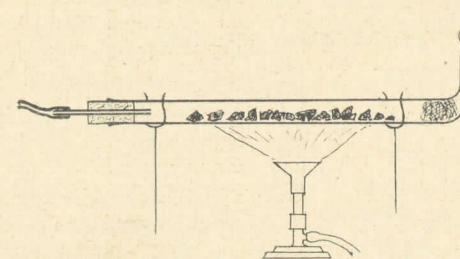
Soda jako sól mocnej zasady i słabego kwasu ulega częściowej hydrolizie.



Jej roztwór posiada zdolność barwienia lakmusu na niebiesko a fenolftaleiny na czerwono. Podobnie zachowuje się roztwór potażu. U.

Soda używana jest do odłuszczenia przędzy, do fabrykacji mydła, szkła, ługu sodowego, boraksu. W przemyśle chemicznym spożycie jej da się porównać ze spożyciem kwasu siarkowego. Polska w roku 1930 wyprodukowała około 90 tysięcy ton sody.

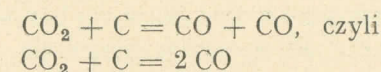
167. Tlenek węgla.



Rys. 118.

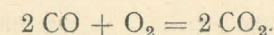
Doświadczenie 86. Przepuszczamy strumień dwutlenku węgla przez rurkę z ogniotrwałego szkła, napełnioną kawałkami osuszonego węgla drzewnego. Gdy węgiel doprowadzimy do czerwonego żaru, możemy przy odpowiednim uregulowaniu przepływu CO_2 zapalić gaz u zwężonego wylotu rurki (patrz rys. 118) lub zebrać go nad wodą w probówce i stwierdzić, że jest palny.

W temperaturze czerwonego żaru zachodzi reakcja

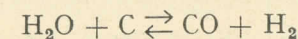


Spalając węgiel w niedostatecznej ilości powietrza stwarzamy warunki, sprzyjające wyrażonemu wyżej, niecałkowitemu odtlenieniu CO_2 .

Niebieskie płomyki, pęłające nad żarzącym się węglem, nie są niczym innym, jak płonącym tlenkiem węgla. Spalając się tlenek przemienia się w dwutlenek węgla.

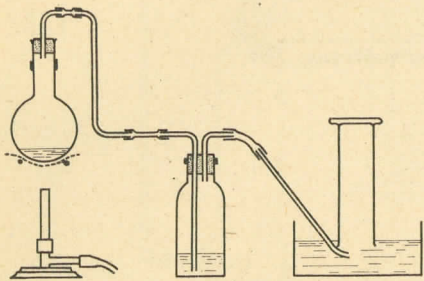


Tlenek węgla jest gazem palnym. Występuje on w składzie wielu technicznie otrzymywanych, gazowych mieszanin palnych. Do takich mieszanin należy gaz generatorowy, fabrykowany na większą skalę metodą przepuszczania powietrza przez grubą warstwę rozżarzonego węgla (koks). Gaz generatorowy jest mieszaniną tlenku węgla i bezużytecznego zresztą azotu, zawiera też nieco wodoru. Również z węgla otrzymujemy paliwo gazowe, zwane gazem wodnoczadowym albo wodnym. W celu uzyskania gazu wodnego przepuszczamy parę wodną przez warstwę ogrzanego do białego żaru węgla. Zachodzi reakcja



Z koksu i pary wodnej otrzymujemy palną mieszaninę, złożoną w przeważnej części z wodoru i tlenku węgla. Wreszcie tlenek węgla znajduje się w gazie świetlnym (około 8 objętości na 100 objętości gazu).

Doświadczenie 87. Otrzymywanie tlenku węgla i jego własności. Jest trujący. Z lekka ogrzewamy w kolbie (rys. 119) pod wyciągiem mieszaninę stężonych kwasów: mrówkowego (H_2CO_3 , wzór rozwinięty $\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$) i siarkowego. Kwas siarkowy ma znaczenie środka odwadniającego. Wytwarzający się gaz opłukujemy wodą i gromadzimy nad wodą w cylindrach.



Rys. 119.

Do jednego z cylindrów dolewamy, z lekka usuwając płytkę, wody wapiennej. Gaz wstrząsany z wodą wapienną nie daje osadu. W drugim cylindrze gaz zapalamy. Obserwujemy niebieską barwę płomienia. Do trzeciego wprowadzamy dwie objętości gazu i jedną objętość tlenu (ze zbiornika).

Zsuwamy płytkę i szybko zapalamy mieszaninę. Do cylindrów, w których spalaliśmy gaz, nalewamy wody wapiennej. Powstaje osad. Wreszcie spalamy gaz w pierwszym cylindrze. Kolbkę reakcyjną opróżniamy pod wyciągiem, przy tym kwas wylewamy do zlewki, potem napełniamy kolbkę wodą, którą w końcu wylewamy do zlewki.

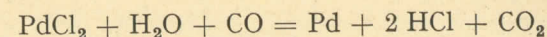
Tlenek gazu jest gazem bez barwy i bez woni, prawie tak samo ciężkim jak powietrze, źle rozpuszczającym się w wodzie. Jest on silną trucizną, znaną pod nazwą *czadu*. Zaczadzenie śmiertelne następuje już wtedy, gdy ilość tlenku węgla, zawartego w powietrzu, osiąga zaledwie jednego procentu ogólnej objętości powietrza. Zatrucie czadem czy gazem świetlnym następuje jako rezultat połączenia się hemoglobiny (czerwonego barwnika) krwi z tlenkiem węgla, przez co ustaje dopływ tlenu do tkanek.

Osobę, która na skutek zatrucia gazem straciła przytomność, należy ratować stosując sztuczne oddychanie, również inhalacje tlenowe. Przy lżejszym zatruciu pomocne są: spoczynek, świeże powietrze i ciepłe okrycie. Najczęstszą przyczyną zaczadzenia na wsi bywa zamykanie pieca zasuwa, zanim jeszcze paliwo ulegnie całkowitemu spopieleniu.

Niebezpieczne są w pewnej mierze piecyki żelazne, albowiem gorące żelazo łatwo przepuszcza tlenek węgla. Dobry ciąg powietrza w piecu najlepiej chroni nas od wytwarzania się czadu. W miastach częstą przyczyną zaczadzenia bywa upływ gazu świetlnego (niedokręcenie kranu, pęknięcie rury doprowadzającej gaz). Nieszczelne połączenia rur gazociagowych powodują zatrucie powolne, systematyczne.

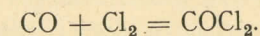
Do wykrycia śladów tlenku węgla w powietrzu służą papierki, zwilżone rozcieńczonym wodnym roztworem chlorku palladowego

(PdCl_2). Ściemnienie papierka w obecności CO polega na redukcji chlorku palladu



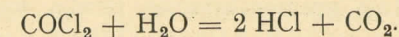
Tlenek węgla jest ważnym środkiem redukującym. Przepuszczając CO przez rurę ze szkła ogniotrwałego, napełnioną tlenkiem miedziowym, redukujemy ten związek; powstaje wówczas metaliczna miedź (robimy doświadczenie pod wyciągiem). N. Tlenek węgla odgrywa ważną rolę przy wytapianiu żelaza z rud (patrz § 220). W wielkich piecach, w których wytapia się żelazo, zmieszany z rudą koks spala się na CO_2 . Dwutlenek węgla przechodząc przez rozżarzony koks ulega redukcji (patrz dośw. 86) i tworzy CO. Ten zaś reaguje z tlenkiem żelaza. Zachodzi redukcja tlenku żelaza (i utlenienie tlenku węgla) i powstaje metaliczne żelazo.

Tlenek węgla w świetle słonecznym łączy się z chlorem tworząc trujący gaz, zwany fosgenem



Fosgen należy do kategorii lotnych gazów bojowych; dawka jego 0,005 mg/lit wdychana przez dłuższy czas zagraża życiu, dawka 0,36 mg/lit w ciągu $\frac{1}{2}$ godz. staje się śmiertelna. 0,022 mg/lit jest wyuczalna po zapachu (zapach gnijących liści lub butwiejącego siana).

Fosgen ulega łatwo hydrolizie. Woda i para wodna rozkładają ten gaz



Rozkłada go również amoniak; powstaje przy tym chlorek amonu i mocznik $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Dwuwartościowa grupa CO, wchodząca w skład fosgenu, mocznika i kwasu węglowego, nosi nazwę karbonylu. Fosgen możemy nazwać chlorkiem karbonylu.

Tlenek węgla łączy się z niektórymi metalami jak żelazo i nikiel tworząc związki lotne $\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Gazy te nazywamy karbonylkami żelaza i niklu.

168. Ciepło reakcji.

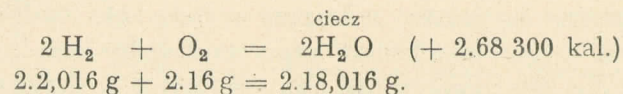
Z doświadczeń opisanych w rozdziale 3. (18, 19, 20) przekonaliśmy się, że podczas reakcji spalania wodoru wyzwala się duża ilość ciepła.

Pewna określona masa wodoru, łącząc się z dostateczną ilością tlenu, daje zawsze ten sam wynik cieplny. Podczas tworzenia się różnych ilości wody otrzymujemy różne ilości ciepła. Pewnej określonej ilości substancji wytworzonej podczas reakcji odpowiada zawsze ściśle określony efekt cieplny.

Ciepłem spalania wodoru nazywamy ciepło wydzielone podczas spalania jednego mola wodoru lub, co na jedno wychodzi, ciepło wydzielone podczas tworzenia się jednego mola wody.

(Mol jest to ilość gramów, odpowiadająca wartości ciężaru cząsteczkowego substancji).

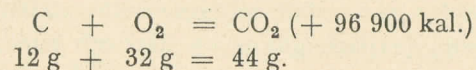
Równania symbolizujące reakcje możemy przedstawić w ten sposób, aby był widoczny wynik cieplny. Należy jednak pamiętać, że symbole oznaczają wtedy gramocząsteczki, czyli mole.



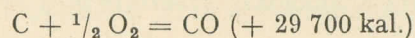
Ciepło tworzenia się 1 mola pary wodnej jest mniejsze o 9900 kalorii.

Na zasadzie prawa zachowania energii wnioskujemy, że gdybyśmy chcieli jedną cząsteczkę gramową wody rozłożyć na składniki, to musielibyśmy zużyć na to 68 300 kalorii ciepła.

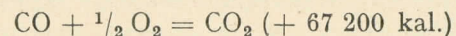
Podobnie ciepłem spalania węgla nazywamy ciepło spalania jednego gramatomu węgla czy też ciepło, towarzyszące tworzeniu się jednej gramocząsteczki dwutlenku węgla.



Tworzenie się jednej gramocząsteczki tlenku węgla połączone jest z wydzielaniem się również ściśle określonej ilości ciepła.



Spalanie jednego mola tlenku węgla daje nam



Wszystkie reakcje egzotermiczne można wyrazić w podany wyżej sposób; w podobny sposób można wyrazić też reakcje endotermiczne, oznaczając jako ciepło ujemne ciepło, które podczas reakcji zostało pobrane od otoczenia.

Liczby wyrażają w kaloriach gramowych ilość ciepła, wydzielonego (lub pochłoniętego) podczas reakcji gramocząsteczek.

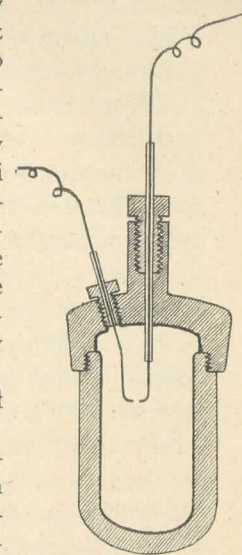
Liczby te otrzymujemy doświadczalnie przez ilościowe pomiary ciepła reakcji.

Ciepło spalania (np. wodoru i węgla), a także ciepło wielu innych reakcji nie może być zmierzone przy pomocy zwykłych kalorymetrów, a to ze względu na wytwarzanie się gazowych produktów reakcji.

Stosujemy w tym przypadku kalorymetr, wynaleziony przez Berthelota, czyli tzw. bombę kalorymetryczną (patrz rys. 120). Zasada pomiaru pozostaje ta sama, tylko reakcja zachodzi w szczelnie zamkniętym naczyniu metalowym, zanurzonym we właściwym kalorymetrze. Mieszanie reagujących ze sobą ciał zapala się przy pomocy iskry. Wywołujemy iskrę pomiędzy dwoma umieszczonymi w bombie drucikami platynowymi, do których doprowadzamy prąd. Pomiar składa się z dwóch części: a) Oznaczenie wartości cieplnej układu. Zdajemy sobie dokładnie sprawę z ilości ciał, wchodzących do układu, ważymy je i znajdujemy ich ciepło właściwe. b) Oznaczenie temperatury początkowej i końcowej układu. Temperaturę mierzy się za pomocą dokładnych termometrów.

Należy zwracać uwagę na to, aby cały układ posiadał tę samą temperaturę (mieszanie).

Od znalezionej ilości ciepła musimy odjąć ciepło wydzielone przez iskrę. Nie potrzebujemy ważyć wszystkich ciał uczestniczących w reakcji chemicznej, wystarczy oznaczyć masę produktu reakcji, względnie jednego z ciał reagujących. Przeliczamy otrzymaną ilość ciepła na gramocząsteczkę rozważanego ciała.



Rys. 120.

169. Węgiel jako pierwiastek w przyrodzie.

Ilość pierwiastka węgla w skorupie ziemskiej nie jest łatwa do obliczenia ze względu na to, że znajduje się on zarówno w litosferze, czyli skalnej powłoce ziemskiej, atmosferze i hydrosferze, jak i w tzw. biosferze, czyli w zespole organizmów żyjących na ziemi. W skorupie ziemskiej, z włączeniem hydrosfery i atmosfery, oceniana jest ona na 0,4%, w samych tylko skałach — na 0,03%, natomiast w organizmach roślinnych i zwierzęcych waha się od 1 do 10% przekraczając zresztą niekiedy tę ostatnią liczbę.

Czy to bezpośrednio z atmosfery, czy też jako produkt przemiany w organizmach zwierzęcych, dostaje się do wód oceanicznych dwutlenek węgla CO_2 , a tam jako jon HCO_3^- lub CO_3^{2-} strąca bezpośrednio jony wapnia tworząc wapienie, albo też wiąże się z wapniem w organizmach istot żywych o skorupkach i szkieletach wapiennych.

O wapieniach i węglanach grupy kalcytu i aragonitu była już mowa w § 107. Tutaj należy tylko dodać, że znane są również węglany zasadowe miedzi i cynku, występujące jako wtórne minerały na złożach kruszców tych metali. Są to malachit $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, azuryt $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ i hydrocynkit $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2$. Przez wietrzenie skał, zawierających skalenie, tworzą się rozpuszczalne w wodzie węglany po-

tasu i sodu, z których węglan potasu ma duże znaczenie dla życia roślin. Dwutlenek węgla wydziela się często przez szczeliny w skorupie ziemskiej jako pozostałość po działalności wulkanicznej. Stąd zawierają go często naturalnie gazowane wody mineralne.

Wielkie ilości węgla są związane z tlenem i wodorem tworząc złoża węgla brunatnego, kamiennego i antracytu. Z węglowodorów natomiast składa się ropa naftowa. Obydwa te, niezmiernie ważne produkty naturalne znajdujemy w Polsce: węgiel kamienny w Zagłębiu węglowym Śląsko-Krakowskim, węgiel brunatny w woj. poznańskim i pomorskim, na Kujawach i Mazowszu, w Małopolsce w okolicy Nowego Sącza i Kołomyi oraz na Wołyniu. Ropa naftowa występuje w strefie podkarpackiej poczynając od Jasła i Krosna przez Borysław, a kończąc na okolicach Nadwórnej; impregnuje ona tutaj (wraz z gazami i solankami) piaskowce.

Poza granicami Polski strefa ta przechodzi na teren Rumunii. Wielkie złoża ropy naftowej znajdują się w Stanach Zjednoczonych w Pensylwanii i Kalifornii oraz w Baku nad Morzem Kaspijskim.

170. Alotropowe odmiany węgla.

Trudno byłoby o przykład większej różnicy pomiędzy odmianami tego samego ciała prostego jak te, które obserwujemy pomiędzy odmianami węgla: diamentem, grafitem a sadzami. Na pierwszy rzut oka bierzemy je łatwo za odmienne substancje.

Jako ciało proste występuje węgiel w przyrodzie pod postaciami dwóch minerałów o krańcowo różnych własnościach, a mianowicie jako diament i jako grafit. Pierwszy z nich — to krystaliczna substancja o ciężarze właściwym $3,5 \text{ gr/cm}^3$, której pod względem twardości (tw. = 10) nie dorównywa ani żaden inny minerał, ani żaden produkt sztuczny. Przezroczyste odmiany diamentu używane są od niepamiętnych czasów jako drogie kamienie, dzięki blaskowi i grze barw, jakiej nabierają po oszlifowaniu. Drugi — grafit — to blaszkowy minerał o ciężarze właściwym $2,1 - 2,52 \text{ gr/cm}^3$, tak miękki (poniżej 1 stopnia), że brudzi palce; jest ciemnoszary, połyskujący lecz nieprzezroczysty. Warunki występowania obu tych minerałów są również zasadniczo różne. Diament bywa znajdowany w masach, wypełniających ogromne otwory kraterów, pozostałych po dawnych wulkanach, masach bardzo silnie zwietrzałych. Tak przedstawiają się najważniejsze obecnie złoża południowo-afrykańskie w Kraju Przylądkowym, gdzie znajdują się największe kopalnie diamentów i gdzie został znaleziony największy diament świata, tzw. Cullinan wagi $3025 \text{ i } \frac{3}{4} \text{ karata}$, czyli 605 gr , wielko-

ści kobiecej pięści. Najstarsze kopalnie diamentów znajdowały się w Indiach, a obecnie są eksploatowane złoża w prow. Diamantina (Brazylia) i w Kongo belgijskim. Odpadki, pozostałe przy obróbce diamentów jak i odmiany diamentów nieprzezroczyste, czarne (karbonado) używane są do celów wiertniczych i szlifierskich.

Diamentom szlifowanym, czyli brylantom, nadaje się kształty takie, aby jak najwięcej światła, padającego na płaszczyznę zewnętrzną, odbijało się wewnątrz klejnotu od ścian bocznych i wychodziło na zewnątrz wywołując silny blask i grę barw. Do szlifowania diamentów nie nadaje się żaden inny proszek oprócz diamentowego, szlifowanie to jest pracą mozolną i kosztowną. Diament rysuje wszelkie inne minerały, które, odwrotnie, na jego powierzchni nie mogą zostawić najmniejszej rysy. Drobne diamenty z usterkami, zatem nie posiadające wielkiej wartości jako kamienie ozdobne, używane są do wiertel stalowych; w ich głowice osadza się diamenty.

Co do grafitu, którego złoża znajdują się w Europie w Czechach, Dolnej Austrii, na Morawach i w Lesie Bawarskim, to powstał on prawdopodobnie bądź przez przeobrażenie się (metamorfozę) starych pokładów węglowych pod działaniem ruchów, wypiętrzających skorupę ziemską, bądź pod działaniem gazów, wydobywających się z wnętrza ziemi. Złoża grafitu znajdują się wśród skał metamorficznych (patrz § 236): gnejsów lub łupków, a towarzyszą im nieraz liczne żyły skał granitowych. Najważniejsze są złoża cejlońskie i madagaskarskie.

Grafitu używa się do wyrobu ołówków, zostawia on bowiem na papierze ślad (pochodzący od rozartych cząstek). Masa ołówkowa jest dokładnie sproszkowaną, sprasowaną i wyprażoną mieszaniną drobno zmielonego i przemytego wodą grafitu i bardzo subtelnej gliny. Dzięki dużej odporności na wysoką temperaturę i czynniki chemiczne, grafit w mieszaninie z gliną używany jest do wyrobu tygli. Jest on niezłym przewodnikiem elektryczności, stąd też ma zastosowanie w przemyśle elektrotechnicznym do wyrobu elektrod. Proszek grafitowy zastępuje smary, tam gdzie temperatura łożysk jest zbyt wysoka, aby mogły być stosowane oleje, w mieszaninie zaś z olejem służy do malowania powierzchni przedmiotów żelaznych, co chroni je od rdzewienia.

W roku 1694 uczeni Akademii Florenckiej zauważyli, że diament umieszczony w ognisku potężnej soczewki, spala się bez pozostawienia popiołu. Lavoisier stwierdził, że jedynym produktem spalania diamentu jest dwutlenek węgla. Zatem diament musi być odmianą węgla.

Podobnie i grafit spala się na dwutlenek węgla. Temperatura zapło-

nienia diamentu i grafitu, w porównaniu z temperaturą zapłonicnia sadz, jest bardzo wysoka.

Diament ogrzany bez dostępu powietrza do 2000° przemienia się w grafit.

Sadze są odmianą węgla o c. własc. 1,3—2,0, otrzymywaną sztucznie z rozkładu związków organicznych, bogatych w węgiel. Paliwa płynne stanowią zazwyczaj mieszaninę takich związków. Spalanie nafty, smoły, terpentyny, olejów roślinnych, gazu świetlnego itp. w ograniczonym dostępie powietrza, regulowanym w taki sposób, aby uzyskać maximum dymu, daje spore ilości czarnego pyłu, zwanego sadzami; otrzymujemy produkt tym cieńszy, im dalej od paleniska jest zebrany. Sadze są bardzo czystą odmianą węgla. Są one używane do wyrobu wszelkiego rodzaju czernideł, stanowią też główny składnik farby drukarskiej i past czarnych. Najsubtelniejsze sadze używane są do wyrobu czarnego tuszu.

Wiemy już, iż alotropowe odmiany węgla różnią się postacią krystaliczną, twardością i ciężarem właściwym. Różnią się one również ciepłem spalania. Odpowiednie liczby zestawione są w podanej niżej tabelce.

Tablica 14. Własności alotropowych odmian węgla.

	Diament	Grafit	Sadza
Twardość	10	około 1	—
Ciężar właściwy, gr/cm ³	3,5	2,1—2,52	1,3—2,0
Ciepło właściwe, kal.	0,1469	0,2017	0,2415
Ciepło spalania Kal.	94,31	94,81	97,65
Temperatura zapłonicnia w tlenie	800°—875°	650°—700°	300°—500°

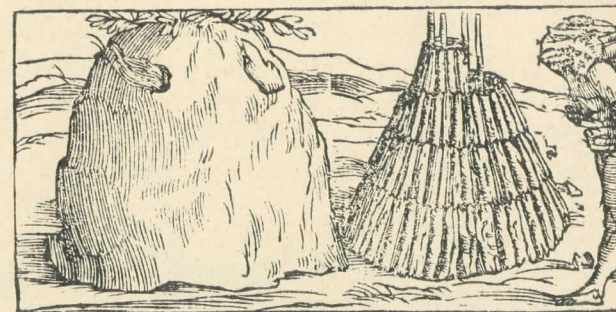
171. Węgiel pochodzenia roślinnego i zwierzęcego.

Węgiel drzewny otrzymujemy bądź paląc drzewo w niedostatecznym dopływie powietrza, bądź ogrzewając je w retortach bez dostępu powietrza.

Pierwszy sposób, dziś już wychodzący z użycia, polega na spalaniu drzewa w mielerzach, czyli stosach oblepionych gliną, z pozostawieniem otworów dla powietrza (porównaj wytopianie siarki). Z ogólnej masy drzewa eksploatowanego w ten sposób uzyskujemy 10—20% węgla, tracimy przy tym lotne produkty prażenia.

Drugi sposób, bardziej ekonomiczny, polega na prażeniu drzewa bez dostępu powietrza i połączony jest z destylacją lotnych produktów rozkładu drzewa, dlatego też nazywa się suchą destylacją drzewa. Otrzymujemy tu węgiel jako pozostałość w retorcie, w ilości około

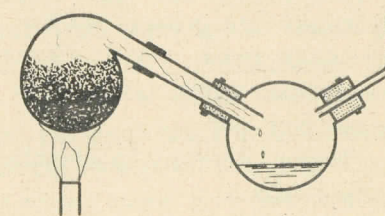
28% ogólnej masy zużytego materiału. W odbieralniku gromadzą się produkty ciekłe: smoła i wodny roztwór trzech użytecznych substancji: alkoholu metylowego, acetonu i kwasu octowego. Ponadto otrzy-



Mielerz w wieku XVI. Rysunek zapożyczony z książki „Pirotechnia” Vannuccio Biringoccio (r. 1558).

jemy jako produkty gazowe dwutlenek i tlenek węgla, wodór, węglowodory. Palna ta mieszanina zyskuje na opałowej wartości, jeżeli ją przepuścimy przez warstwę rozżarzonego węgla. Spada wtedy zawartość dwutlenku węgla (dlaczego?) a podnosi się zawartość CO (do 45%) i węglowodorów.

Doświadczenie 88. Sucha destylacja drewna. Zestawiamy aparat, jak wskazano na rysunku 121. Retortę napełniamy do połowy suchymi trocinami. Ogrzewamy je tak długo, aż w odbieralniku zbierze się trochę płynu. Zapalamy gaz u wylotu aparatu. Obserwujemy zwęglanie się drzewa.

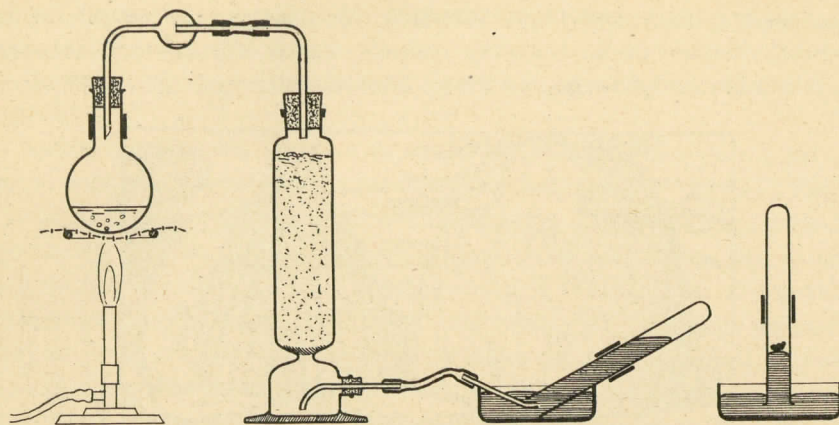


Rys. 121.

W strukturze węgla drzewnego zaznacza się wyraźnie budowa tkanki drzewnej, z której powstał. Jest on substancją wysoce porowatą. Pory zawierają powietrze, co sprawia, że węgiel, rzucony na wodę nie tonie w niej, chociaż jego ciężar właściwy wynosi od 1,45 do 1,70. Węgiel wygotowany w wodzie (para wodna wypiera z por powietrze) tonie, gdy wrzucimy go do wody zimnej. U.

Węgiel drzewny posiada w wysokim stopniu zdolność adsorbowania, czyli pochłaniania ciał lotnych.

Doświadczenie 89. Powierzchnia ciał stałych pochłania ciała lotne. Ogrzewamy w kolbce (patrz rys. 122) stężony (25%) roztwór amoniaku. Rozpuszczalność gazów maleje wraz ze wzrostem tempera-



Rys. 122.

tury. Ulatniający się i osuszony w przyrządach a i b amoniak, po usunięciu powietrza z całego aparatu, zbieramy nad rtęcią w próbówce z podziałką (eudiometrze). Za pomocą szczypic wpuszczamy do eudiometru kilka świeżo wyprażonych w tygielku kawałeczków węgla drzewnego.

Poziom rtęć w eudiometrze podnosi się.

Samo wypełnienie por w węglu nie mogłoby tłumaczyć zjawiska spadku ciśnienia, albowiem zmniejszenie się objętości gazu przewyższa wiele razy całkowitą objętość wprowadzonego do próbowki węgielka. Zmniejszenie się ciśnienia tłumaczymy sobie skupieniem cząsteczek amoniaku na powierzchni węgla, czyli adsorbcją cząsteczek amoniaku przez węgiel. Czynna tu jest nie tylko zewnętrzna powierzchnia węgla, ale nadto olbrzymia wewnętrzna powierzchnia wszystkich pór.

Węgiel drzewny pochłania nie tylko amoniak, ale również inne gazy i pary.

Podobne własności chłonne albo adsorbcyjne posiada szereg innych substancji. Na powierzchni ciał stałych (metali, szkła) istnieje stałe zagęszczenie gazu. Zjawisko to przeszkadza w osiągnięciu doskonałej próżni.

W zwyczajnej temperaturze węgiel obficie adsorbuje pary i te wszystkie gazy, które łatwo dają się skroplić; bywa więc używany w maskach przeciwgazowych jako pochłaniacz. Siła adsorbcyjna, czyli maksymalna ilość lotnej substancji, którą może pochłonąć dana masa węgla, zależy od gatunku węgla, od sposobu jego spreparowania, wreszcie od temperatury; węgiel pochłania tym większe ilości gazu, im niższa jest temperatura. W temperaturach bardzo niskich adsor-

buje on dobrze również tak zwane gazy trwałe. Wystarczy oziębić zamknięty zbiornik z węglem za pomocą ciekłego powietrza, a węgiel poczynnie zagęszczać na swej powierzchni cząsteczki azotu i tlenu; ciśnienie w zbiorniku (patrz rys. 123) spada. Łącząc węgiel z naczyniem zawierającym rozrzedzony gaz, możemy posunąć rozrzedzenie gazu w naczyniu bardzo daleko (fabrykacja żarówek).

Adsorbcyjne własności węgla zaznaczają się nie tylko w stosunku do gazów, ale i do ciał rozproszonych bądź rozpuszczonych w cieczy.

Starannie wstrząsając drobno utarty węgiel z winem czerwonym, herbatą lub roztworem lakmusu, stwierdzimy po wylaniu zawartości probówki na sączek, że przesącz jest bezbarwny. Węgiel zaadsorbował cząsteczki substancji barwnych. U.

W lecznictwie sproszkowany węgiel służy do zabiegów wewnętrznych, między innymi jako środek adsorbujący jady, wydzielane przez bakterie chorobotwórcze, w razie gdy te opanują przewód pokarmowy.

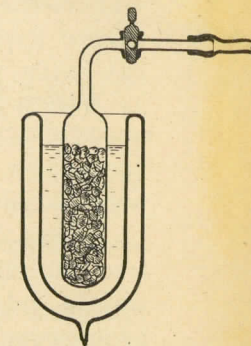
W przemyśle węgla używa się do odbarwiania cukru żółtego, do oczyszczania spirytusu od fuzli, do rafinacji nafty, wazeliny, olejów, tłuszczów, gliceryny itp.

Węgiel pochłania w większym lub mniejszym stopniu nie tylko cząstki koloidalne, ale również cząsteczki i jony ciał rozpuszczonych.

Roztwór kwaśnego siarczanu chininy traci swój gorzki smak po wstrząśnięciu ze sproszkowanym pochłaniaczem i przesączeniu. U. Rozcieńczony roztwór azotanu ołowiu (0,5 gr. w litrze wody) traci po zagotowaniu z 10 gramami dobrego pochłaniacza (i przesączeniu) zdolność tworzenia osadu z wodą siarkowodorową. U. Jony Pb²⁺ ulegają adsorbcji. Węgiel stosowany bywa wewnętrznie przy zatruciu jonami metali ciężkich.

Mówiąc wyżej o węglu mieliśmy na myśli przeważnie węgiel drzewny, lub, szerzej rzecz biorąc, roślinny (np. węgiel z łupiny orzecha kokosowego). Możemy go uzyskać również prażąc różnego rodzaju tkanki zwierzęce. Cenną odmianę węgla dostarcza nam krew bydłęca.

Dobrym odbarwiaczem jest węgiel kostny. Tu węgiel rozdrobniony jest w porowatej masie mineralnych składników kości. Zważywszy, że stanowią one około 80% ogólnej masy prażonych kości, węgiel zaś zaledwie 10%, węgiel kostny nie może być uważany właściwie za węgiel, chyba że usuniemy mineralne składniki kości (głównie fosfo-



Rys. 123.

rany) przez rozpuszczenie ich w kwasie solnym, odsączenie i przemycie pozostałości stałej.

Węgiel drzewny ma zastosowanie w metalurgii żelaza, służy do wyrobu prochu czarnego i jako materiał porowaty do sączenia.

172. Paliwa stałe.

Węgiel jest głównym składnikiem paliw. Do stałych paliw zaliczamy drzewo, paliwa kopalne, a więc torf, węgiel brunatny, węgiel kamienny, antracyt, produkty przeróbki drzewa i węgla kamiennego: węgiel drzewny i koks.

Świeże drzewo zawiera od 30—50% wody, suszone zaś na powietrzu 20—25%. Głównymi składnikami drewna są błonnik i substancje inkrustrujące, czyli wypełniające błonę komórkową, zwane ligninowymi (drzewnik). Pierwiastkowy skład drewna wynosi mniej więcej

C	—	50
H	—	6
O	—	43
N	—	0,5
popiołu	—	0,5
		100,0

Wartość opałową paliwa mierzymy ilością wielkich kalorii, jakiej dostarcza spalanie 1 kg. materiału. Suszone na powietrzu drzewo posiada wartość opałową od 4300 do 5100 Kalorii; jest ona niższa od wartości opałowej węgla kopalnych. Żarzenie się drzewa idzie w parze z wytwarzaniem się znacznych ilości palnych produktów gazowych: drzewo daje płomień długi. Nad paliwami kopalnymi posiada ono tę wyższość, że łatwiej od nich zapala się. Jako opał drzewo jest materiałem drogim.

W krajach strefy umiarkowanej, a po części chłodnej, na gruntach bezodpływowych, przesyconych nie nazbyt zimną wodą, powstają zbiorowiska roślinne, zwane torfowiskami. Odróżniamy torfowiska moczarowe lub nizinne, nacechowane przewagą turzyc, sitów i traw, od mszarników, opanowanych wyłącznie prawie przez mchy z rodzaju *Sphagnum* (mech torfowiec). Te drugie nazywamy także wyższymi, dlatego, że nawarstwienie masy roślinnej na podłożu obumarłych roślin powoduje tu często wyniesienie torfowiska ponad poziom bagna.

Błonnik, czyli główna część składowa tkanki roślinnej, jest związkiem, w którym na 6 atomów węgla przypada 10 atomów wodoru i 5 tlenu. W gruntach miernie wilgotnych i łatwo przewiewnych osta-

tecznymi produktami utlenienia błonnika są dwutlenek węgla i woda. W torfowiskach, gdzie woda tamuje dostęp tlenu do obumarłych tkanek roślinnych, zjawia się jako gazowy produkt butwienia, obok dwutlenku węgla, metan CH_4 , przy tym błonnik przekształca się powoli w związki o wyższej procentowej zawartości węgla. W ten sposób tworzy się torf. Jest on tym bogatszy w węgiel, im z głębszych warstw jest wydobyty. Torf ma zastosowanie jako paliwo. Główną wadą tego materiału jest trudność jego odwodnienia. Torf osuszony w lecie na powietrzu zawiera jeszcze 20—30% wody. Wartość opałowa dobrego torfu, osuszonego na powietrzu wynosi 3800—4200 Kalorii. Pod względem wartości opałowej torf nie może współzawodniczyć z węglem kopalnym. Nie opłaca się transportować go poza obręb miejscowości, w której został wydobyty.

Niektóre gatunki torfu zawierają do 3,5% azotu. Sucha destylacja takiego torfu może dostarczyć sporych ilości amoniaku.

Jesteśmy świadkami powolnego procesu zwęglenia tkanki roślinnej, przebiegającego w istniejących dziś torfowiskach. Nasuwa to nam przypuszczenie, że węgiel kopalny jest produktem posuniętego dalej jeszcze procesu zwęglenia szczątków roślinnych. Rozróżniamy trzy rodzaje węgla kopalnego: węgiel brunatny, węgiel kamienny i antracyt. Pierwszy daje rysę brunatną i zabarwia na brunatno ług sodowy, którym go wytrawimy w stanie znacznego rozdrobnienia. Węgiel kamienny daje rysę czarną i nie zabarwia ługu. Przełom jego jest drzazgowaty. Antracyt odznacza się zupełnie czarną barwą i dużą twardością; jest zbity ale kruchy.

Roślinne pochodzenie węgla brunatnego i kamiennego nie ulega wątpliwości. Pospolity w młodszych formacjach geologicznych węgiel brunatny zawiera szczątki drzew, zbliżonych na ogół do gatunków żyjących dzisiaj. Starszy od niego węgiel kamienny powstał (świadczą o tym odkrycie w pokładach węglonośnych odcisków pni i liści, a potwierdzają wyczerpujące, mikroskopowe badania samego węgla) ze szczątków drzewiastej, dawno zaginionej flory paprotników. Panują tu pokrewne skrzypom drzewiaste kalamarie, a zwłaszcza potężne sygillarie i lepidodendrony, drzewa o pniu mało rozgałęzionym i korze gęsto okrytej wąskimi liśćmi; blizny po opadłych liściach tworzą na korze tych drzew rysunek, który uderza nas swoją prawidłowością.

Duży wpływ na metamorfozę tkanki roślinnej w węgiel kamienny wywarły późniejsze dzieje tych napływowych pokładów, w których butwiejące zwolna pnie drzewne i całe zwaliska roślinne zostały zagrzebane. Wysoka niekiedy temperatura skorupy ziemskiej i ciśnienie, które na pokład węglonośny wywierały leżące na nim warstwy, mu-

siały wybitnie wpływać na stopień zwęglenia, czyli karbonizacji związków organicznych tkanki roślinnej.

W najstarszych pokładach geologicznych spotykamy tylko antracyt.

Należy zaznaczyć, że ani jednej z rozpatrzonych wyżej odmian węgla kopalnego nie możemy uważać za węgiel w tym samym znaczeniu, w jakim np. siarkę kopalną uważamy za siarkę. Siarka kopalna jest substancją prostą, zanieczyszczoną domieszkami ziemistymi, węgiel kopalny jest, jak to dowiodły badania, mieszaniną licznych związków organicznych, ciemno zabarwionych. Niestety, w słownictwie naszym, dla odróżnienia węgla kopalnego od węgla pojmowanego jako ciało proste, nie mamy odpowiedniej nazwy (porównaj franc. *charbon* i *carbone*, niem. *Kohle* i *Kohlenstoff*, ang. *Coal* i *Carbon*).

Podana niżej tablica pokazuje nam, jak zwiększa się zawartość węgla w stałych paliwach naturalnych, w miarę jak od drewna przechodzimy do coraz starszych produktów metamorfozy martwej tkanki roślinnej.

Tablica 15. Średni skład pierwiastkowy paliw stałych

	C	H	C i N (łącznie)
Drzewo	50	6	44
Torf młody	54	6	40
Torf stary	60	6	34
Węgiel brunatny	60—70	5,5—6	25—30
Węgiel kamienny	75—90	4—5,5	4—20
Antracyt	95	2—3	2—3

Wartość opałowa wzrasta równolegle z malejącą zawartością tlenu i azotu i zwiększającą się zawartością węgla. Wynosi ona dla węgla brunatnego 2 do 6, dla kamiennego 6,5 do 7,2 i dla antracytu do 8 tysięcy Kalorii.

Dla charakterystyki węgla kopalnego duże znaczenie posiada wynik jego ogrzewania bez dostępu powietrza, a mianowicie stosunek wagowy koksu, powstałego po wyprażeniu węgla, do utraconych podczas prażenia części lotnych.

W tym celu w zamkniętym pokrywą tygielku ogrzewamy pełnym płomieniem palnika 1 gram sproszkowanego węgla kamiennego. Gdy spod pokrywki przestaną wydostawać się palne gazy, zaprzestajemy ogrzewania, przenosimy tygiel do eksikatora i, gdy ostygnie, ważymy ponownie. Tygielek, zarówno przed, jak i po doświadczeniu ważymy bez pokrywki. U.

Pouczające jest zbadanie w podany wyżej sposób kilku odmian węgla kamiennego i próbki antracytu.

Stosunek koksu (po potrąceniu popiołu) do całkowitej ilości tych substancji organicznych, które podczas ogrzewania podlegają rozkładowi i ulatniają się, posiada różną wartość dla różnych rodzajów paliwa stałego. Widzimy to z następującego zestawienia:

Tablica 16. Skład paliw.

	I	II	III	IV	V
	Popiół	Koks	Substancje ulatniające się podczas prażenia	Wilgoć	Stosunek II II+III · 100
Drzewo	1,5	25,0	53,5	20,0	31,9
Torf	1,2	29,2	51,5	18,1	36,2
Węgiel brun.	8,0	43,1	42,7	6,2	50,2
Węgiel kam.	6,3	63,5	29,2	4,0	68,7
Antracyt	5,4	86,5	6,1	2,0	93,6

Drzewo daje płomień najdłuższy, antracyt spala się prawie bez płomienia, koks nie daje płomienia wcale.

Wartość opałowa koksu waha się pomiędzy 6,7 a 7,2 tysiącami Kalorii. W koksowniach otrzymujemy jako produkt uboczny gaz palny, składem zbliżony do świetlnego. Duże ilości koksu zużywa przemysł żelazny. Zarówno węgiel, jak i wytwór jego niecałkowitego spalania, czyli tlenek węgla, są materiałami redukującymi. Rudzie żelaznej odbierają one w temperaturze wysokiej tlen i przemieniają rudę w żelazo. Do roku 1735 wytapiano żelazo wyłącznie na węglu drzewnym. Od połowy wieku XVIII powoli wchodzi w użycie koks, początkowo w Anglii, potem w innych krajach Europy. W przemyśle żelaznym ceniony jest jedynie taki koks, który stapia się, czyli spieka w twarde, wytrzymałe mechanicznie, porowate kawałki. Odpowiedni węgiel nazywa się węglem koksującym. Ani antracyt, ani też większość węgla, spalających się długim płomieniem, nie daje dobrego koksu. Koks otrzymany w postaci proszku nie posiada wartości hutniczej.

Podczas wydobywania i ładowania węgla kamiennego powstaje sporo drobnych okruchów. Ten małowartościowy materiał można wyzyskać bądź robiąc zeń brykiety (okruchy prasujemy z dodaniem 6—8% paku, produktu suchej destylacji węgla kamiennego), bądź rozdrabniając na miazę. Taki miazę węglowy, gdy jest dostatecznie suchy, da się wdmuchiwać w palenisko na podobieństwo rozpylonego paliwa ciekłego.

Innym sposobem użytkowania drobnego węgla jest jego przerabianie na koks (jeżeli oczywiście mamy do czynienia z węglem koksującym).

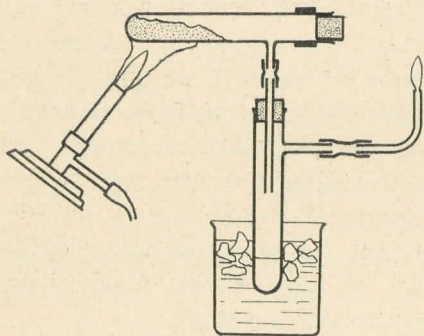
Kopalne zapasy paliwa stałego, którymi rozporządza dzisiaj ludz-

kość, są olbrzymie. Do najbogatszych zagłębi węglowych należą: w Ameryce Północnej zagłębia w stanach Massachussets i Pensylwanii, w Europie basen Ruhry (Niemcy), Cumberlandu (Anglia), baseny francuskie — Północny i Środkowy, zagłębia w Mons i Charleroi (Belgia), zagłębie Śląsko-Dąbrowsko-Jaworzyńskie, którego duża część wschodnia (basen na Śląsku Górnym i Cieszyńskim, zagłębie Dąbrowskie i Krakowskie) objęta jest obszarem państwowym Polski, wreszcie zagłębie Donieckie w Rosji południowej. Jak wiadomo, przemysł czerpie energię głównie z zapasów węgla. Zużycie węgla kamiennego stało się miarą uprzemysłowienia kraju. Zużycie to wynosiło w roku 1912 w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej 4,89 tony na osobę, w Anglii 3,92, w Niemczech 3,56, w Belgii 3,41, we Francji 1,50, w Rosji 0,17. Polska wyprodukowała w roku 1927 38,1 milionów ton, eksportowała 14,5 milionów i zużyła 23,6 milionów. W roku 1928 produkcja polska wyniosła 41, w 1935 29, w 1936 30 milionów ton.

173. Gaz świetlny.

Doświadczenie 90. U. Sucha (rozkładowa) destylacja węgla kamiennego. Otrzymywanie gazu świetlnego.

Zestawiamy aparat, jak wskazano na rys. 124. Probówka A ze szkła trudno-topliwego zawiera miazgi węgiel kamienny. Probówkę B (odbieralnik) zanurzamy w zlewce z lodem. Ogrzewamy węgiel kamienny. Gdy w odbieralniku zbierze się trochę cieczy (smoła pogazowa, woda pogazowa), zapalamy gaz u wylotu aparatu. Wrzucamy do probówki B kilka kawałków wapna, po czym łączymy ją ponownie z probówką A i w dalszym ciągu ogrzewamy węgiel. Zbliżywszy do wylotowej rurki czerwony papierek lakmusowy. Obserwujemy zmianę barwy lakmusu.



Rys. 124.

Doświadczenie 91. U. Własności gazu świetlnego.

Przy pomocy węża gumowego (zdejmujemy palnik) napełniamy gazem świetlnym suchy cylinder, obrócony otworem do dołu. Zamykamy kurek gazowy. Po wyjęciu rurki zamykamy cylinder płytką szklaną. Zsuwamy płytkę i natychmiast zapalamy gaz. Obserwujemy rosę na ścianach cylindra. Wlewamy do cylindra trochę wody wapiennej. Wstrząsamy zawartość cylindra (woda wapienna mętnieje).

Jedną szóstą objętości cylindra napełniamy wodą. Zanurzamy cylinder w wannie pneumatycznej. Wypieramy zawartą w cylindrze wodę gazem świetlnym. Owijamy cylinder płóciennym i usunąwszy płytkę szybko zapalamy mieszaninę gazu świetlnego i powietrza (wybuch).

Gaz świetlny, praktycznie biorąc, nie rozpuszcza się w wodzie. Jest on lżejszy od powietrza (napełniają nim balony). Jego gęstość względem powietrza możemy uważać (w przybliżeniu) za równą 0,4. Liczba ta posiada znaczenie pewnej wartości średniej, podobnie jak wszelkie inne liczby, używane na oznaczenie własności gazu świetlnego. Gaz świetlny, otrzymany w różnych gazowniach, a nawet w tej samej gazowni z różnych gatunków węgla kamiennego, różni się własnościami. Gaz świetlny jest mieszaniną kilku gazów. Gdy mówimy o oczyszczaniu gazu świetlnego, mamy na myśli usuwanie z tej mieszaniny niepożądanych składników, nie zaś wyodrębnianie jakiejś substancji czystej (porównaj § 38).

Spalanie gazu świetlnego daje jako produkty reakcji wodę i dwutlenek węgla. Woda powstaje ze spalania wodoru i węglowodorów, dwutlenek węgla ze spalania węglowodorów i tlenku węgla.

Skład gazu świetlnego waha się w dość szerokich granicach, zbliża się jednak do następujących liczb otrzymywanych z licznych analiz. Na 100 litrów gazu świetlnego przypada:

wodoru	49 litrów
metanu	34 „
węglowodorów różnych (C_2H_4 , C_2H_2 , C_6H_6)	4 „
tlenku węgla	8 „
azotu, CO_2 i innych gazów niepalnych	5 „
	100 litrów

W wielu gazowniach produkuje się gaz mieszany węglowo-wodny (patrz tlenek węgla), wdmuchując do retort parę wodną. Zmienia się wtedy skład gazu świetlnego: zawartość tlenku węgla podnosi się do 14%, wodoru do 50%, zawartość metanu spada natomiast do 27%.

Wartość opałową gazu mierzymy liczbą Kalorii, które uzyskujemy ze spalania 1 metra sześciennego gazu.¹ Wartość opałowa gazu świetlnego waha się w granicach od 4 do 5,4 tysięcy Kalorii.

Trującym (jednak cennym) składnikiem gazu świetlnego jest tlenek węgla. Upliw gazu świetlnego poznajemy po silnym zapachu obecnych w nim zawsze śladów organicznych połączeń siarki i azotu. Małe ilości gazu świetlnego w atmosferze możemy wykryć papierkiem, nasyconym chlorkiem palladu ($PdCl_2$ — patrz tlenek węgla § 167). Niebezpieczne jest badanie ścianek rury, skąd upływa gaz, zapalką; płomień, który

¹ Objętość tę rozumieć należy w warunkach normalnych (0° 760 mm).

wznecamy w atmosferze, nasyconej gazem świetlnym, łatwo może wywołać katastrofę wybuchu. Poszukiwaniom niezamkniętego kranu, nieszczelnego spojenia czy też pęknięcia przewodu zawsze powinno towarzyszyć dobre wietrzenie izby. W razie pęknięcia przewodu należy jak najszybciej odciąć dopływ gazu do nieszczelnej rury przez zamknięcie przewodu głównego.

Pierwsze próby zastosowania gazu, otrzymanego z rozkładu węgla kamiennego, do oświetlenia mieszkań zrobione zostały w końcu osiemnastego stulecia.

W roku 1748 Dundonald używa gazu z koksowni do oświetlenia opactwa w Culross w Anglii. W roku 1791 Lebon w Paryżu, a w roku 1792 Murdock w Redruth w Kornwalii oświetlają gazem świetlnym mieszkania i warsztaty.

Pierwsze gazownie, produkujące gaz na wielką skalę, powstały na początku dziewiętnastego wieku. W roku 1813 otrzymują gazowe oświetlenie ulice Londynu, w 1815 — Paryża, w 1826 — Berlina, w 1856 — Warszawy.

Płomień gazowy przetwarza główną część energii chemicznej gazu świetlnego na ciepło, małą tylko na światło. Wielkie znaczenie dla rozwoju oświetlenia gazowego odegrał wynalazek uczonego austriackiego, Auera von Welsbacha. Odkrył on w roku 1891, że siatka sporządzona z tlenków toru (98,7%) i ceru (1,3%), żarząc się w płomieniu palnika bunsenowskiego, zwiększa natężenie wysyłanego przez płomień światła 10 razy przy tym samym zużyciu gazu. Działanie tlenków toru i ceru w świetle żarowym Auera da się porównać z działaniem wapna palonego w świetle Drummonda (patrz § 24). Jest ono jednak znacznie silniejsze niż działanie tlenku wapnia czy też innych ciał stałych (trudno-topliwych).

Od kilku dziesiątków lat gaz świetlny został wprowadzony do gospodarstwa domowego jako paliwo. Zużycie gazu w kuchniach gazowych i palnikach laboratoryjnych dorównywa obecnie, a nawet przewyższa zużycie na cele oświetleniowe. Żarowe oświetlenie gazowe już ustąpiło z mieszkań przed droższym, lecz bardziej higienicznym oświetleniem elektrycznym.

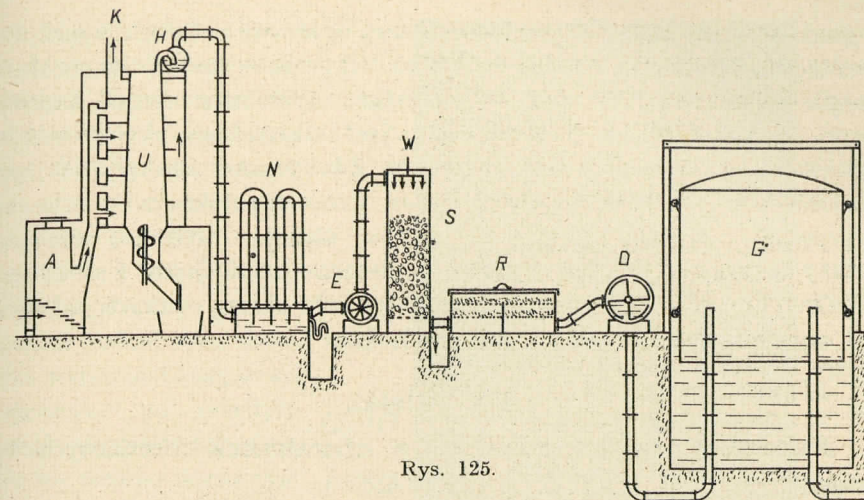
Nowoczesna fabrykacja gazu świetlnego polega na ogrzewaniu bez dostępu powietrza węgla „tłustych“, czyli takich, które dają długi płomień i dobry koks i nie zawierają przy tym nazbyt dużo popiołu i siarki.

Schemat gazowni przedstawiony jest na rys. 125.

Prażenie węgla odbywa się w retortach szamotowych¹.

Retorty ogrzewane są z zewnątrz: Na rysunku palenisko oznaczone jest literą A, retorty literą U. Wyobrażone są tu retorty stojące, najdogodniejsze do ładowania. W niektórych gazowniach zamiast retort stosowane są piece

¹ Szamotą nazywamy wypalone ogniotrwale glino-krzemiany, jak najmniej zanieczyszczone solami potasu, tlenkami wapnia i żelaza. Zawartość Al_2O_3 w zwykłej szamocie wynosi 30–40%.



Rys. 125.

o dużych komorach, takie jak w koksowniach. Temperatura węgla w retortach czy komorach osiąga 1000–1200°.

W tych warunkach uzyskujemy maximum gazu i koks wytrzymały i twardy. Im wyższa jest temperatura retort (komór), tym więcej z rozkładu węgla kamiennego otrzymujemy wodoru, metanu i pochodnych benzenu; zmniejsza się jednak ilość innych węglowodorów, a z ich rozpadu powstaje węgiel, który osiada na ściankach retorty jako węgiel retortowy.

H wyobraża odbieralnik w kształcie zamkniętej skrzyni; tu skrapla się większa część smoły pogazowej. Z odbieralnika gaz wędruje do chłodników N silnie chłodzonych powietrzem i wodą; tu zbiera się woda pogazowa i smoła. Reszta smoły zbiera się w aparatach (odsmalaczach), nie umieszczonych na rysunku. Do pokonywania oporów, które gaz napotyka na swej drodze, służy ssąco-tłoczący ekshaustor E. Do opłukiwania gazu, a osobliwie do chwytania ulatniającego się z wody pogazowej amoniaku służą kolumny W, czyli skrubery. Tu gaz podlega zraszaniu wodą. Po usunięciu amoniaku, uwalniamy gaz w oczyszczalniku R (w kształcie skrzyni) od dwutlenku węgla, siarkowodoru, cyjanowodoru HCN i dwusiarczku węgla CS_2 . Do związania siarkowodoru używany jest suchy wodorotlenek żelazowy $Fe(OH)_3$. Od silnie trującego cyjanowodoru gaz uwalnia się niekiedy w oddzielnych aparatach, które zawierają związki żelaza w roztworze alkalicznym. Uzyskujemy przy tym cenne połączenia cyjanowe. Uwolniony możliwie najdokładniej od amoniaku, dwutlenku węgla, siarkowodoru, cyjanowodoru i dwusiarczku węgla, gaz zbiera się w wielkich zbiornikach (G) z blachy żelaznej, zanurzonych otwartą podstawą w wodzie¹. Stąd, pod ciśnieniem niewiele większym od atmosferycznego, gaz wędruje do sieci rur gazociagowych. Ilość wyprodukowanego gazu mierzy się za pomocą licznika D.

Jedna tona węgla kamiennego dostarcza około 250 metrów sześciennych gazu i 750 kg koksu. Wartość cieplna uzyskanego koksu

¹ Zbiornik G składa się z kilku cylindrów rozsuwających się w miarę zwiększania się naporu gazu (system „lunetowy“).

i gazu w sumie jest mniejsza od wartości opałowej zużytego węgla. Ponadto musimy zużyć energię paliwa na otrzymanie produktów rozkładu węgla kamiennego. Pomimo to wszystko, przerabianie węgla kamiennego w koksowniach i gazowniach jest najbardziej ekonomicznym sposobem zużytkowania tego materiału. Zdobywamy niezbędny w hutnictwie koks. Wartość opałowa paliwa gazowego dokładniej daje się wyzyskać niż wartość opałowa paliwa stałego (zachodzą mniejsze straty w palenisku). Jako produkty uboczne uzyskujemy z wody pogazowej amoniak, a ze smoły pogazowej cały szereg cennych substancji organicznych (benzen i jego pochodne).

174. Palniki.

Najbardziej rozpowszechnionym w laboratoriach chemicznych typem palnika jest palnik Bunsena.

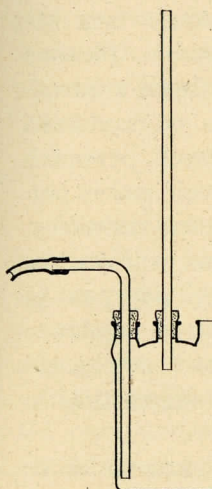
Palnik bunsenowski składa się z trzech części. W ciężkiej podstawie osadzona jest rurka doprowadzająca gaz. Jest ona u wylotu zwężona. Gdy gaz zapalimy u wylotu rurki, otrzymamy płomień świecący, o niskiej stosunkowo temperaturze. Po to, aby dokładniej wyzyskać wartość opałową gazu i otrzymać płomień o wysokiej temperaturze, służy naśrubowany na podstawkę i obejmujący wylot rurki kominek z dwoma okrągłymi otworkami bocznymi. Gaz ulatując ze zwężonej rurki porywa dopływające bocznymi otworami powietrze. Do regulowania dopływu powietrza służy trzecia część składowa palnika: pierścień, zaopatrzony również w dwa boczne otwory. Pokręcając pierścieniem możemy zakryć dowolną część obu otworów kominka. Dopływ gazu świetlnego regulujemy przy pomocy kurka gazociągowego (niektóre palniki posiadają dodatkowy kran do regulowania dopływu gazu).

Chcąc korzystać z palnika najpierw zamykamy boczne otwory kominka, odmykamy kurek gazociągowy i, po zapaleniu gazu u wylotu kominka, regulujemy przy pomocy kurka wysokość płomienia, tak aby odpowiadała zamierzonej czynności. Płomień świecący przemieniamy w nie świecący, ostrożnie pokręcając pierścieniem. Gdy płomień huczy, świadczy to o nadmiernym dopływie powietrza.

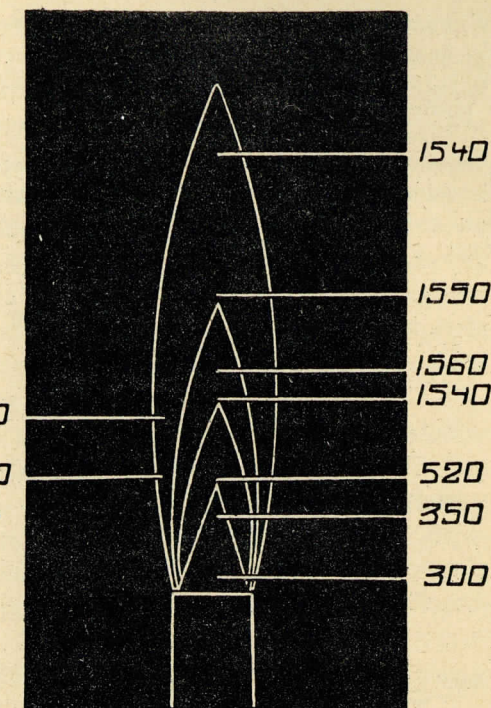
W płomieniu nie świecącym rozróżniamy stożek wewnętrzny i płaszcz zewnętrzny. Różne punkty położone na osi płomienia, jak również różne pasy płomienne, posiadają niejednakową temperaturę. Na rysunku 126 podane są w stopniach C temperatury różnych stref płomienia palnika bunsenowskiego.

Temperatura podstawy stożka płomienno jest bardzo niska. Główna zapalki szybko włożona do środka płomienia u jego podstawy nie zapala się. U.

Przy małym lub miernym dopływie gazu świetlnego i nadmiernym dopływie powietrza może się zdarzyć, iż płomień przeskoczy z wylotu kominka na wylot zwężonej rurki dopływowej. Wtedy przestaje on należycie pełnić swe zadanie, natomiast rozgrzewa kominek; po pewnym czasie płomień zabarwia się na zielono żarzącymi się parami miedzi (mosiądz stanowiący materiał kominka jest stopem cynku i miedzi). Gdy źle funkcjonujący palnik zaniedbamy, rozgrzewa się podstawka, topi się kauczuk węża i płomień przenosi się na



Rys. 127.



Rys. 126.

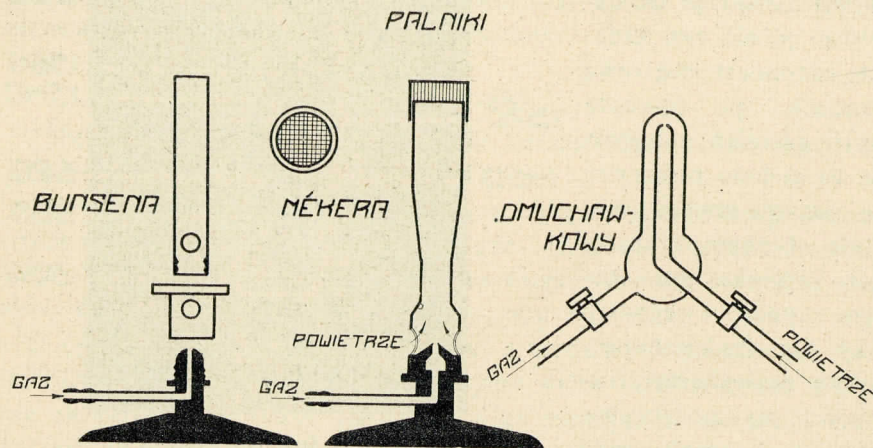
stół grożąc pożarem. Należy zatem, gdy tylko zauważymy, że płomień przeskoczył, zamknąć kurek i po ostygnięciu kominka uregulować płomień, tak jak podano wyżej. Zwykle zjawisko przeskakiwania zauważymy po dosłyszalnym strzale, jaki mu towarzyszy. Następujące doświadczenie zilustruje nam istotę zjawiska przeskakiwania płomienia, podkreślając przy tym raz jeszcze wybuchowe własności mieszaniny gazu świetlnego i powietrza (porównaj doświadczenie 91).

Doświadczenie 92. Fala wybuchowa.

Napełniamy gazem świetlnym flaszkę Woulfe'a o trzech szyjkach (rys. 127). Gaz wprowadzamy przez rurkę A przy zamkniętym otworze C. Flasza może być najwyżej 1-litrowa, średnica wewnętrzna rurki (grubościennej) B nie powinna być mniejsza niż 1 cm. Długość rurki ma wynosić dwukrotną wysokość flaszki. Zamykamy kurek gazowy, odmykamy otwór C i zapalamy gaz u wylotu kominka B.

W miarę zużycia gazu zastępuje go powietrze, wchodzące przez otwór C do flaszki. Płomień powoli zmniejsza się, wreszcie spada rurką do naczynia. W tej samej chwili zawarta we flasce mieszanina nie spalonego jeszcze gazu i powietrza wybucha.

Jeżeli doświadczenie wykonamy w ciemności, łatwo zauważymy, że płomień spada wzdłuż rurki z pewną, dającą się ocenić na oko szybkością. Szybkość posuwania się płomienia wzdłuż przewodu zależna jest od tego, jaki gaz spalamy, w jakim stosunku jest on zmieszany z powietrzem czy tlenem, wreszcie jaki jest przekrój rurki.



Rys. 128.

Wracamy do palnika bunsenowskiego. Przy otwartych otworach bocznych kominek napełniony jest wybuchową mieszaniną, tym bogatszą w powietrze, im większa jest powierzchnia otworów. Płomień przeskakuje wtedy, gdy szybkość posuwania się zmieszanego z powietrzem gazu ku wylotowi kominka stanie się mniejsza od szybkości opadania płomienia w tej mieszaninie. Przy zamkniętych otworach bocznych kominek czynnego palnika napełniony jest jedynie gazem palnym. O spadaniu płomienia w tych warunkach oczywiście nie ma mowy.

Płomień nie świecący nie pozostawia czarnej smugi na wprowadzonej doń zimnej płycie porcelanowej, płomień świecący pokrywa ją płamą sadzy. U. Najwidoczniej zawarte w gazie świetlnym węglowodory ulegają pod wpływem ogrzania w wewnętrznej części świecącego płomienia przemianie na związki bogatsze w węgiel i na węgiel. Cząstki węgla żarząc się wywołują świecenie.

W płomieniu bunsenowskim stosunek powietrza do gazu nie może przekraczać 3 objętości powietrza na 1 objętość gazu. Przy większej ilości powietrza płomień przeskakuje. Tymczasem 1 objętość gazu wy-

maga do całkowitego spalania 6—7 objętości powietrza (dośw. 91). W palniku Mekera spalamy mieszaninę bardzo bliską stosunku 1 : 6. Powierzchnia bocznych otworów kominka jest tu znacznie większa niż w palniku Bunsena. Rozszerzony u góry kominek przykryty jest rusztem niklowym; w prostopadłościennych przewodach tego rusztu gaz ogrzewa się przed spalaniem, przedewszystkiem jednak ruszt utrudnia przeskakiwanie płomienia. Płomień Mekera otrzymuje całkowitą ilość potrzebnego powietrza z wewnątrz kominka. Nie ma tu różniczkowania stref. Najgorętszą częścią płomienia jest jego wnętrze.

Temperatura, którą możemy osiągnąć ogrzewając niewielkie ciała w płomieniu, waha się w granicach 1100°—1350° dla płomienia Bunsena, 1450°—1500° dla płomienia Mekera.

Wyższą jeszcze temperaturę otrzymujemy posługując się palnikami dmuchawkowymi, czyli palnikami, do których powietrze lub tlen doprowadza się pod ciśnieniem. Zwykle powietrze wtłaczamy mieszkim, tlen zaś bierzemy z flaszki metalowej (rys. 13). Palniki dmuchawkowe zbudowane są z dwóch współosiowych rurek metalowych. Wewnętrzną rurką wtłaczamy powietrze lub tlen, zewnętrzną doprowadzamy gaz świetlny.

Na rysunku 128 uwidoczniła jest budowa palników Bunsena, Mekera i dmuchawkowego.

Spalanie gazu w nadmiarze powietrza (powyżej 6 objętości na 1 objętość gazu) lub w nadmiarze tlenu jest niecelowe. Nadmierny dopływ powietrza oziębia i gasi płomień (porównaj rozpalanie i palenie w piecu).

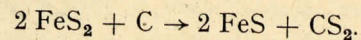
Celem możliwie pełnego wyzyskania gazu i operowania ciepłem jego spalania w temperaturze jak najwyższej, musimy ochronić ogrzewane ciało od utraty ciepła na zewnątrz. Używane w tym celu w laboratorium przyrządy nazywamy piecami.

175. Węgliki.

Węgiel łączy się bezpośrednio z wielu ciałami prostymi, zarówno niemetalami jak metalami. Z połączeń z niemetalami ważny jest analogiczny do dwutlenku węgla dwusiarczek węgla i połączenie węgla z azotem — cyjan. O połączeniach węgla z metalami pomówimy przy odpowiednich metalach.

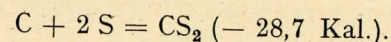
W gazie świetlnym znajdują się ślady dwusiarczku węgla CS₂. Od pary dwusiarczku węgla trudniej jest oczyścić gaz świetlny, aniżeli od domieszki siarkowodoru. Stąd to spaliny gazu świetlnego zawsze zawierają niewielkie ilości SO₂, co sprawia, że w pomieszczeniach, w których zużywane są spore ilości gazu świetlnego, rośliny źle się

rozwijają i chorują. Odkrycia dwusiarczku węgla dokonał Lampadius. Badając w r. 1796 działanie węgla na piryt FeS_2 , otrzymał on siarczek FeS oraz nieznane przedtem ciekłe połączenie siarki i węgla:



Węgiel kamienny nigdy nie jest wolny od pirytu. Jasne jest, dlaczego w gazie świetlnym zawsze znajduje się CS_2 .

Dziś duże ilości dwusiarczku węgla, cenionego w przemyśle rozpuszczalnika, otrzymujemy w drodze syntezy, przepuszczając po prostu parę siarki nad rozżarzonym węglem

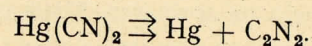


Czysty dwusiarczek węgla jest cięższą od wody, silnie załamującą światło, bezbarwną cieczą o słabej woni. Przykry zapach handlowego produktu pochodzi od obecności domieszek. Temperatura wrzenia CS_2 wynosi $46,2^\circ$. Para dwusiarczku węgla jest szkodliwa dla zdrowia, wdychana zaś w większych ilościach działa trująco. Dwusiarczek węgla, będąc cieczą palną, jest ze względu na wielką lotność bardzo niebezpieczny.

176. Połączenia cyjanowe.

W gazie świetlnym znajdują się nikłe ślady gazowego połączenia węgla i azotu. Gaz ten posiada wzór C_2N_2 .

Gay Lussac w r. 1815 po raz pierwszy otrzymał cyjan ogrzewając cyjanek rtęciowy $\text{Hg}(\text{CN})_2$



Jest to gaz o słabym zapachu, niezwykle trujący, palny, łatwo rozpuszczający się w wodzie. Zbieramy go nad rtęcią. Łączy się z potasem, dając cyjanek potasowy KCN. Z roztworem wodorotlenku potasowego reaguje, tworząc cyjanek potasowy KCN i cyjanian potasowy KOCN. Obie te reakcje wskazują na podobieństwo cyjanu do chloru. Należy przypuszczać, że cząsteczka cyjanu składa się z dwóch jednowartościowych grup — CN, co wyrażamy pisząc wzór cyjanu $(\text{CN})_2$. Jednowartościowy anion CN' zdradza podobieństwo do jonu Cl' w tej samej mierze, co jednowartościowy kation NH_4 do jonu K' .

Cyjanek potasowy jest ciałem stałym, dobrze rozpuszczającym się w wodzie i alkoholu. Zwykle otrzymywany jest KCN z rozkładu żółtej soli cyjanowej $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ na przykład przez jej stapianie z potażem K_2CO_3 . Wylugowany wodą cyjanek potasu poddaje się następnie odparo-

waniu, topi i wylewa w laseczki, przypominające laseczki ługu. Największe zastosowanie ma KCN w galwanoplastyce i w wydobywaniu złota z piasku złotonośnego. Wodny roztwór cyjanku potasowego rozpuszcza złoto, przekształcając je w związek $\text{KAu}(\text{CN})_2$. Z tego związku cynk wytrąca złoto. Cyjanek potasu jest silną trucizną, zwłaszcza w roztworze kwaśnym. Działanie kwasów polega na rugowaniu trującego cyjanowodoru HCN.

Wodny roztwór cyjanowodoru nosi nazwę kwasu cyjanowodorowego (10% roztwór HCN nazywamy kwasem pruskim). Posiada on zapach gorzkich migdałów. Kwas cyjanowodorowy został wykryty przez Scheele'go; bezwodny cyjanowodor zbadał Gay-Lussac.

Cyjanowodor gazowy jest jedną z najstraszliwszych trucizn, a jego wytwarzanie należy do doświadczeń ogromnie niebezpiecznych. Przyczyną nieszczęścia może się stać nawet nieostrożne (jednoczesne) wylanie do wspólnego zlewu roztworu KCN lub innego połączenia cyjanowego i mocnego kwasu.

Cyjanowodor bywa stosowany do dezynfekcji i dezynsekcji. Odkażają nim ubrania i wagony kolejowe (w hermetycznie zamykanych komorach dezynfekcyjnych).

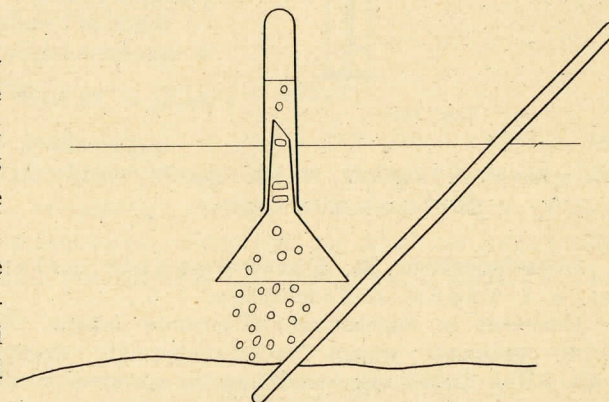
177. Metan.

Gdy poruszamy dno błotnistego stawu, obserwujemy wydobywanie się pęcherzy gazu. Możemy zebrać ten gaz do dużej probówki sposobem wyobrażonym na rys. 129. U.

Gaz, zebrany w probówce, zwykle okazuje się gazem palnym. Jest to tak zwany gaz błotny; składa się on głównie z metanu.

Metan zjawia się na dnie błot jako produkt rozkładu tkanki roślinnej, gdy rozkład zachodzi w warunkach bardzo małego dostępu tlenu.

Podobne pochodzenie ma metan, występujący w pokładach węgla kamiennego. Odsłonięciu nowej ściany pokładu węglowego towarzyszy



Rys. 129.

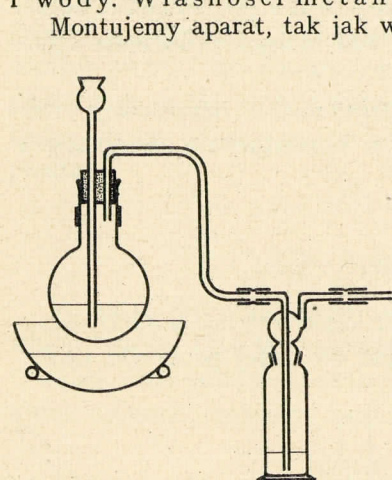
wydobywanie się gazu, dosłyszalne niekiedy jako charakterystyczny szmer. W kopalniach źle wietrzonych istnieje stałe niebezpieczeństwo wybuchu mieszaniny metanu¹ i powietrza.

Metan stanowi główną część składową palnego gazu, zwanego gazem ziemnym, który towarzyszy złożom oleju skalnego, czyli ropy naftowej.

Metan wytwarza się również wtedy, gdy prażymy węgiel kamienny bez dostępu powietrza. Stanowi on ważną część składową gazu świetlnego (27 do 34% ogólnej objętości gazu).

W laboratorium otrzymujemy metan z węglików i innych związków węgla.

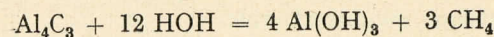
Doświadczenie 93. Otrzymywanie metanu z węglika glinu i wody. Własności metanu. Rys. 130.



Rys. 130.

Montujemy aparat, tak jak wskazano na rysunku 130. Do kolby wsypujemy 10 g węglika glinu Al_4C_3 . Na to przez lejek zabezpieczający nalewamy około 50 cm³ ciepłej wody. Jeżeli gaz wywiązuje się zbyt wolno, dolewamy trochę rozcieńczonego NaOH. Przeciwnie, gdy wydziela się burzliwie, zanurzamy kolbę w podstawionej misce z zimną wodą. Gaz oczyszczamy od domieszek, przepuszczając przez płuczkę z fioletowym roztworem $KMnO_4$, zakwaszonym kwasem siarkowym. Odprowadzamy gaz do cylindrów zanurzonych w wannie pneumatycznej.

Reakcja wody i węglika przebiega w sposób następujący:



Ług sodowy rozpuszcza wodorotlenek glinowy i uwalnia w ten sposób kawałeczki Al_4C_3 od izolującej je warstwy wodorotlenku glinowego.

Doświadczenie 94. Otrzymywanie metanu z octanu sodowego i wapna sodowanego.

Ucieramy w moździerzu 10 gramów octanu stopionego i bezwodnego z 40 gramami wapna sodowanego, to znaczy mieszaniny NaOH i $Ca(OH)_2$. Całość wprowadzamy do próbki miedzianej, której wylot zamykamy korkiem, zaopatrzonym w rurkę odprowadzającą. Probówkę umieszczamy poziomo. Silnie ogrzewamy mieszaninę i po wypędzeniu po-

¹ Drobnny pył węglowy, unoszący się w powietrzu kopalni, również staje się niekiedy przyczyną wybuchu.

wietrza odprowadzamy gaz do cylindrów, umieszczonych w wannie pneumatycznej, nadmiar zaś gazu zbieramy w gazomierzu.¹

W wannie pneumatycznej mamy trzy cylindry: pierwszy napełniony jest wodą całkowicie, drugiego tylko dwie trzecie napełniliśmy tlenem, trzeciego również dwie trzecie napełniliśmy chlorem, po czym cylinder zamknięty został pod wodą korkiem. Po kolei wypieramy metanem wodę z każdego cylindra.

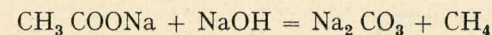
Do pierwszego cylindra wlewamy trochę zakwaszonego roztworu $KMnO_4$. Roztwór nie podlega odbarwieniu.

Drugi cylinder owijamy mokrym płótnem i po zsunięciu płytki szybko zapalamy mieszaninę w nim zawartą. Następuje silna detonacja.

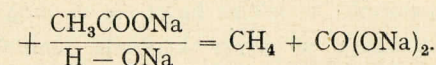
Trzeci cylinder przenosimy pod wyciąg² i po usunięciu płytki zapalamy jego zawartość. Lekki wybuch połączony tu jest z pojawieniem się obfitych kłębow sadzy.

Napełniamy metanem jeden cylinder suchy metodą wypierania powietrza. Metan jest około dwóch razy lżejszy od powietrza, przeto otwór cylindra skierowujemy ku dołowi. Po napełnieniu cylindra zapalamy jego zawartość. Pojawia się rosa na ściankach cylindra. Wstrząsamy zawartość cylindra z wodą wapienną. Obserwujemy zmętnienie roztworu.

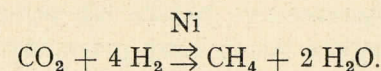
Reakcję octanu sodowego i wodorotlenku sodowego możemy wyrazić w sposób następujący:



lub bardziej pogładowo:



Syntetycznie otrzymuje się metan, spalając węgiel, a następnie redukując otrzymany dwutlenek węgla wodorem, przy udziale rozdrobnionego niklu jako katalizatora



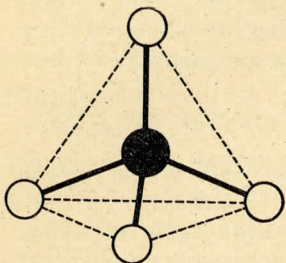
Metan jest to gaz bezbarwny i w stanie czystym bezwonny, źle rozpuszczalny w wodzie. Skroplony wrze w temperaturze -164° . Temperatura topnienia zestalonego metanu wynosi -184° .

Metan jest gazem stosunkowo odpornym na działanie kwasu azotowego i nadmanganianu potasowego. Gdy jest czysty, spala się płomieniem nie świecącym.

¹ Istnieje duże niebezpieczeństwo w napełnianiu gazami palnymi gazomierzy, zwłaszcza nieszczelnych i tych, których normalnie używamy do tlenu. Dobrze jest przeznaczyć dla gazów palnych specjalny, możliwie mały zbiornik. Po napełnieniu gazomierza, zawsze należy nakleić na nim etykietę z odnotowaniem gazu, jaki mieści się w zbiorniku i daty, kiedy zbiornik został napełniony. Gaz nie powinien być przechowywany dłużej niż kilka dni.

² Naświetlenie bezpośrednimi promieniami słonecznymi mogłoby spowodować przedwczesny wybuch.

Stosunek węgla i wodoru w metanie wynosi 3:1. Dzieląc liczbę 3 przez ciężar atomowy węgla, a liczbę 1 przez ciężar atomowy wodoru, otrzymujemy stosunek liczby atomów węgla i wodoru w cząsteczce metanu $\frac{3}{12} : \frac{1}{1} = \frac{1}{4} : 1 = 1 : 4$. Na jeden atom węgla przypada cztery atomy wodoru.

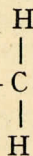


Rys. 131.

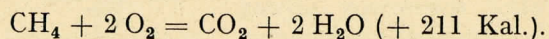
Z innej strony metan jest gazem 8 razy cięższym od wodoru. Jego ciężar cząsteczkowy wynosi $2 \times 8 = 16$. Ciężar ten odpowiada wzorowi CH_4 .

Istnieją podstawy do mniemania, że atom węgla w cząsteczce metanu jest otoczony czterema atomami wodoru, rozmieszczonymi w narożach czworościanu foremnego, w którego środku mieści się atom węgla. Rysunek 131 ma wyobrażać to rozmieszczenie atomów w cząsteczce metanu.

Wzór strukturalny metanu piszemy $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ (węgiel cztero-, wodór jednowartościowy).



Objętościowy stosunek, w jakim łączą się ze sobą metan i tlen, wynosi 1:2. Jest to stosunek, w jakim eksplozja zachodzi najgwałtowniej



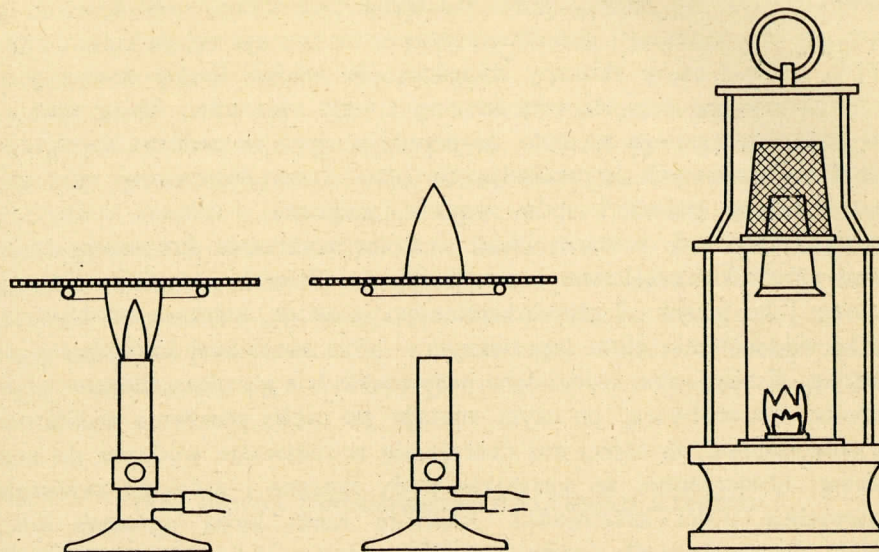
W mieszaninie metanu i powietrza najsilniejszy wybuch otrzymujemy przy stosunku 1:10.

Nieustanne niebezpieczeństwo pożaru lub wybuchu w kopalni węgla każe górnikom używać takich lamp przenośnych, których płomień nie mógłby się przerzucić na otaczającą atmosferę. Pomysł lamp tego rodzaju nasunęła Davy'emu obserwacja.

Jeżeli nad palnikiem gazowym umieścimy dość gęstą siatkę metalową, najlepiej miedzianą, i otworzymy kurek, to gaz będziemy mogli zapalić zarówno nad siatką, jak pod nią, przy tym płomień nie przenosi się na drugą stronę siatki tak długo, aż się metal rozżarzy. U. Wpływa na to przewodnictwo cieplne siatki; sprawia ono, że gaz, położony po drugiej stronie siatki nie od razu zostaje ogrzany do temperatury zapłonienia.

Na rysunku 132 widzimy proste doświadczenie z siatką, obok wyobrażona jest lampka górnicza.

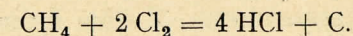
Siatka, zabezpieczająca od przerzucenia się ognia na zewnątrz lampki górniczej, przestaje spełniać swe zadanie z chwilą, gdy roz-



Rys. 132.

grzeje się kilku wybuchami, następującymi szybko po sobie wewnątrz szkiełka.

Ogrzany do odpowiedniej temperatury metan reaguje z chlorem gwałtownie; powstaje wówczas mgła chlorowodoru i obłoki sadzy



Gwałtowna reakcja może zajść nawet w temperaturze pokojowej pod wpływem naświetlenia bezpośrednimi promieniami słonecznymi.

Rozdział 16.

KRZEM

178. Pierwiastek krzem w przyrodzie.

Krzem zajmuje co do ilości drugie miejsce w skorupie ziemskiej (25,7% wobec 49,5% tlenu). W stanie wolnym nie jest spotykany, natomiast zawsze prawie jest związany z tlenem pod postacią krzemionki SiO_2 krystalicznej lub koloidalnej i wielkiej liczby krzemianów i glinokrzemianów. Wyjątek od tej ogólnej reguły stanowią związki krzemu z fluorem. Ogólna ilość krzemionki w skorupie ziemskiej, zarówno wolnej, jak i związanej w krzemianach i glinokrzemianach,

oceniana jest na 55,30%, jeżeli zaś wziąć pod uwagę ilość krzemionki wraz z krzemianami i glinokrzemianami, to okazuje się, że stanowi ona 97% ogólnej masy skorupy ziemskiej. Te wielkie liczby dostatecznie charakteryzują doniosłą rolę krzemu i jego związków. Obieg krzemu w przyrodzie polega na tym, że przede wszystkim podczas zastygania skał wybuchowych krystalizują się orto- i metakrzemiany oraz glinokrzemiany potasu i sodu, wapnia, magnezu i żelaza, a wreszcie krzemionka pod postacią kwarcu. Przez wietrzenie krzemiany tracą swe składniki metaliczne i uwadniają się. Kwarce pozostaje nienaruszony jako piasek. Z glinokrzemianów powstają, zależnie od klimatu, albo wodorotlenki glinu (np. boksyt) — albo uwodniony krzemian glinu kaolin. Krzemionka, wydzielona przy rozkładzie glinokrzemianów, przechodzi do roztworu, po czym zostaje po części ponownie wytrącona i odwodniona, po części zaś dostaje się w roztworze wodnym do oceanów. Stwierdzono, że wszystkie wody rzeczne i źródlane zawierają niewielkie ilości krzemionki. Niektóre rzeki niosą ogromne ilości SiO_2 do morza: np. rzeka św. Wawrzyńca 1,5 miliona ton SiO_2 rocznie.

W morzach osadzają się skały krzemionkowe bądź bezpośrednio, bądź za pośrednictwem okrzemek i promienic, których szkieleciki zbudowane są z krzemionki. Dno oceanów pokryte jest na dużych, na setki tysięcy kilometrów obliczanych przestrzeniach łąkami okrzemkowymi i promienicowymi (radiolariowymi), obok terenów, na których osiadły ropy wapienne otwornicowe. Z ropy krzemionkowych powstają rogowce, twarde i zbite skały oraz kwarcyty. Pewną ilość krzemionki dostarczają oceanom podwodne wybuchy wulkanów.

Nie tylko jednak drobne żyjątka morskie zawierają krzemionkę. Jest ona niezbędnym składnikiem wszelkiej substancji żywej: zawierają ją tkanki i komórki roślin i nawet wyżej zorganizowanych zwierząt, choć w niewielkiej na ogół ilości.

179. Dwutlenek krzemu.

Minerałów, których skład chemiczny wyraża się wzorem SiO_2 , jest cały zastęp. Mamy tu przede wszystkim różne odmiany krystalicznego kwarcu, jak kryształ górski, dobrze skryształizowany, bezbarwny i całkowicie przezroczysty, kryształ górski zadymiony o barwie ciemnej, kwarc pospolity, nie tak już przezroczysty, fioletowy ametyst, używany jako drogi kamień, biały kwarc mleczny i in. Twardość kwarcu wynosi 7, łupliwości wyraźnej nie posiada, pod uderzeniem rozpada się, dając przełam zwany muszlowym (od podobieństwa do kształtu muszli). Jest nadzwyczaj zwięzły i bardzo trudno się ściera,

co sprawia, że wśród ziarn zwykłego piasku kwarc ma zwykle ogromną przewagę, gdyż inne minerały podczas transportu rzeczno-geologicznego już dawno rozpaść się i utrzeć na pył.

Znane są poza tym odmiany kwarcu, nie posiadające wyraźnej budowy krystalicznej, jak agat, onyks, heliotrop, chalcedon i inne. Bywają one na ogół pięknie zabarwione i służą jako kamienie ozdobne. Pospolity krzemień jest również kwarcem pochodzenia organicznego. Znamy zarówno krystaliczny kwarc, wydzielony w wysokiej temperaturze w skałach wybuchowych, jak i kwarc powstały z roztworów wodnych, którego kryształy osiągają niekiedy ogromne wymiary.

Uwodniona krzemionka daje minerał opal. Piękne odmiany opalu, odznaczające się grą barw i migotliwością, są używane jako drogie kamienie.

180. Pewne zastosowania dwutlenku krzemu.

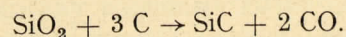
Powyżej 1600° krzemionka mięknie i topi się. Stygnąc płynna krzemionka tworzy szkło. Kwarcowe szkło odznacza się bardzo niewielkim współczynnikiem rozszerzalności: jest on kilkanaście razy mniejszy od współczynnika rozszerzalności zwyczajnego szkła.

Szkło kwarcowe znosi bez pęknięcia gwałtowne zmiany temperatury, np. przejście od czerwonego żaru do temperatury pokojowej np. gdy zanurzymy rozżarzone szkło w wodzie. W tych warunkach pospolite szkło rozpryskuje się na drobne okruchy. Kwarcowego szkła używamy w laboratorium chemicznym jako materiału do wyrobu ogniotrwałych rur i tygli. Kwarc jest ośrodkiem przezroczystym dla promieni ultrafioletowych. Łuk elektryczny, wytworzony w rurce ze szkła kwarcowego, pomiędzy elektrodami rtęciowymi, służy do naświetlań leczniczych (lampa kwarcowa). Światło słoneczne traci przy przejściu przez zwyczajne szkło swoje promienie ultrafioletowe. Kwarcowe szyby okienne jako przezroczyste dla promieni ultrafioletowych umożliwiają opalanie się w mieszkaniu. Szkło kwarcowe jest materiałem bardzo drogim.

Kwarc w porównaniu ze szkłem jest znacznie mniej rozpuszczalny w wodzie, przeto naczynia kwarcowe używane są jako przyrządy destylacyjne.

Chemicznie oporna w temperaturach zwyczajnych, staje się krzemionka w wysokich temperaturach czynna chemicznie jako bezwodnik kwasowy. Z zasadami i tlenkami metali tworzy w tych warunkach łatwiej lub trudniej topliwe krzemiany. Na reakcji wymiany bezwodników kwasowych oparte jest wytwarzanie bezwodnika fosforowego z fosforanów podczas fabrykacji fosforu (§ 148).

W piecu elektrycznym krzemionka reaguje z węglem, przy tym odlenia się i przemienia w karborund SiC



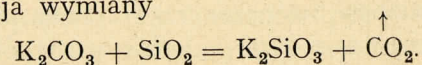
Karborund jest związkiem wysoce ogniotrwałym a dla wysokiej twardości, zbliżonej do twardości diamentu, używanym jako proszek szlifierski i jako materiał do ostrzenia noży.

Do substancji całkowicie redukujących krzemionkę w wysokiej temperaturze należy magnez (patrz niżej — otrzymywanie krzemu § 189).

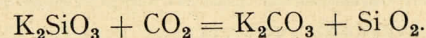
181. Krzemiany sodu i potasu.

Krzemionka ulega rozpuszczającemu działaniu przegrzanej wody. Tym tłumaczy się zawartość krzemionki w wodzie niektórych źródeł garących, np. gejzerów islandzkich. Wydostając się na powierzchnię ziemi (spadek temperatury i ciśnienia) woda gejzerów traci rozpuszczoną krzemionkę, a u wylotu źródła tworzą się lejkowate masy porowatej krzemionki.

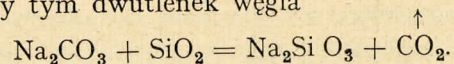
Naturalne wody alkaliczne, to znaczy zawierające w swym składzie węglany sodu lub potasu, łatwiej rozpuszczają krzemionkę niż inne. Zachodzi tu reakcja wymiany



Krzemiany alkaliczne są solami dobrze rozpuszczalnymi. Na powietrzu przebiega ich reakcja w odwrotnym kierunku. Dwutlenek węgla rozkłada krzemiany wytrącając krzemionkę.



Rozpuszczalne krzemiany alkaliczne, znane pod nazwą szkła wodnego, otrzymujemy stapiając sodę lub potaż z krzemionką. Wydziela się przy tym dwutlenek węgla



Szkła wodnego używamy jako kleju mineralnego, poza tym do nasycania drzewa celem ochrony od ognia i do krzemianowania nawierzchni dróg. Jest ono pospolitym składnikiem mydeł i proszków do prania.

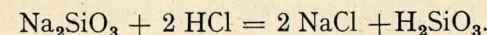
182. Kwasy krzemowe.

Jeżeli do stężonego roztworu krzemianu alkalicznego dodamy dowolnego, mocnego kwasu, wytrąci się bezpostaciowy, galaretowaty osad. U. Nazywamy ten osad „kwasem krzemowym”. Rozpuszcza się on w roztworach wodorotlenków i węglanów alkalicznych. U.

Dostatecznie rozcieńczone roztwory krzemianów, gdy zmieszamy je z rozcieńczonym kwasem, nie zdradzają na pozór żadnej zmiany. Z istotnego przebiegu zjawiska zdajemy sobie sprawę dopiero stosując zabieg zwany dializą.

Dializatorem nazywamy naczynie, którego dno stanowi szczelnie umocowana do brzegów błona, w postaci pergaminu roślinnego, pęcherza rybiego lub tp. Rys. 133.

Wlejmy nasz zakwaszony roztwór do dializatora i zanurzymy go w naczyniu, w którym następnie zmieniamy będziemy wodę, a po pewnym czasie rozdzielimy składniki płynu pozornie jednolitego. Gdy zawartość dializatora wlejemy do parownicy i odparujemy sporą część wody, wytrąci się galaretowaty osad wolny prawie od kwasu i soli. W przypadku krzemianu sodowego i kwasu solnego zjawisko tłumaczymy sobie reakcją:



Jeżeli kwas solny wzięty był w nadmiarze, nadmiar ten, jak również wytworzona z reakcji sól kuchenna, zdołały przedyfundować przez błonę. Kwas krzemowy czy to klarowny, czy strącony w postaci galarety nie dyfunduje przez błonę.

W skład wyodrębnionej galarety wchodzi krzemionka i woda. Umiejętnie osuszając osad możemy otrzymać bezpostaciowy proszek o składzie zbliżonym do $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, czyli do H_2SiO_3 lub w inny sposób, usuwając nadmiar wody — proszek o składzie zbliżonym do $\text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, czyli do H_4SiO_4 .

Istnienie tych związków: kwasu metakrzemowego H_2SiO_3 i ortokrzemowego H_4SiO_4 nie jest dotąd z całą pewnością dowiedzione. Odparowując je w coraz wyższych temperaturach coraz bardziej zbliżamy się do bezwodnej krzemionki (SiO_2).

183. Krzemiany i glinokrzemiany naturalne.

Krzemianów i glinokrzemianów jest bardzo wiele. Będziemy mogli zapoznać się tutaj tylko z najważniejszymi, tymi mianowicie, z których składają się najważniejsze skały.

Na pierwszym miejscu należy postawić grupę skaleni, glinokrzemianów potasu, sodu i wapnia. Ich wspólną cechą stanowi jednakowa twardość, równa 6 i wyraźna łupliwość. Skaleniami potasowymi są ortoklaz i mikroclin, obydwa o tym samym wzorze chemicznym

$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2$. Należą one do dwóch różnych układów krystalograficznych. Występują w granitach i skałach pokrewnych. Skalenie sodowo-wapienne, plagioklasy stanowią cały szereg związków izomorficznych. Dwa krańcowe ogniwa tego szeregu stanowią glinokrzemian sodu $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2$ i glinokrzemian wapnia $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$. Z tych dwóch cząsteczek, wziętych w różnym stosunku, składają się różne plagioklasy. Jedne są białe i matowe, inne szarawe o wyglądzie przypominającym kwarc, inne znów zupełnie prawie czarne. Dokładne oznaczanie tych minerałów wymaga szczegółowych badań mikroskopowych za pomocą specjalnie w tym celu opracowanych metod optycznych. Już z tego widzimy, że sprawa ta uważana jest za ważną, i rzeczywiście, od dokładnego rozpoznania rodzaju skalenia zależy dokładne oznaczenie skał, w jakich te minerały występują.

Do bardzo rozpowszechnionych minerałów należą miki, czyli lyszczyki. Mają one postać i łupliwość blaszkową, łupliwość najlepszą, jaka jest znana. Twardość mają bardzo nieznaczną w porównaniu z innymi krzemianami, gdyż tylko 2,5, dają się więc z łatwością rysować szczyrykiem. Łatwo jest również, nawet od małych blaszek miki zawartych w skale, odłupać cieką i gładką blaszkę. To są ich główne cechy rozpoznawcze. Mika jasna — muskowitz jest glinokrzemianem potasu, mika ciemna — biotyt zawiera oprócz tego magnez i żelazo; ten ostatni pierwiastek często występuje w ciemnych krzemianach. Pod działaniem czynników atmosferycznych podczas wietrzenia biotyt traci żelazo i stopniowo przechodzi w muskowitz; w pewnym stadium tego procesu, kiedy jeszcze nie wszystko żelazo jest wylugowane, mika nabiera złocistej barwy i przez kogoś, nieobeznanego z tą sprawą, może być łatwo wzięta za złoto.

Podobne do mik bywają chloryty, minerały blaszkowe, ale zielone, a również talk, uwodniony krzemian magnezu, odznaczający się jednak jeszcze mniejszą twardością (tw. 1) Dzięki tej małej twardości talk wydaje się tłusty w dotknięciu.

Z innych krzemianów pospolite w skałach są hornblendy i augity. Ich skład chemiczny jest złożony i wymaga w każdym poszczególnym przypadku dokładnej analizy chemicznej. W istocie swojej są to metakrzemiany wapnia, magnezu i żelaza, często jednak zawierają glin i alkalia. Nie ma właściwie dwóch rodzajów augitów lub hornblend, które by były zupełnie identyczne co do swego składu chemicznego. Hornblenda bywa przeważnie słupkowa i ma łupliwość słupkową. Łatwo kruszy się pod naciskiem noża i dlatego wydaje się miększa niż jest w rzeczywistości (tw. 5,5). Barwa jej zależy od składu chemicznego, najczęściej bywa ciemnozielona lub brunatna.

Augit ma łupliwość nieco gorszą, jest raczej ziarnisty lub krótko-

słupkowy, barwę ma najczęściej czarną. Oliwin $MgO \cdot FeO \cdot 2 SiO_2$ odznacza się oliwkową barwą, poza tym jest bardzo podobny do kwarcu.

Ze wszystkich wymienionych minerałów na pierwsze miejsce wysuwają się plagioklasy. Stanowią one 59,5% skorupy ziemskiej, podczas gdy na kwarc przypada 12%, na hornblendę, augit i oliwin — 16,8%, na miki 3,8%.

Ze skaleni przez wietrzenie powstaje kaolin, $2 H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$, stanowiący główny składnik wszelkich glin. W czystej postaci jest to bardzo drobnoblaszkowy, częściej zbity lub sypki minerał o barwie białej, przypominający z wyglądu kredę, ale nie burzący się z kwasami. Występuje w Polsce w masywie wołyńskim w okolicach Korca i in.

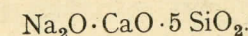
184. Szkło.

Dwie cechy związane są ze stanem szklistym materii: bezpostaciowość i przezroczystość. Ponieważ bezpostaciowość stanowi charakterystyczną własność płynów (gazów i cieczy), musimy przeto uważać szkło za sztywną ciecz. Jest to ciecz przechłodzona.

Wiemy, iż tego rodzaju ciecze są nietrwałe. Po otrzymaniu odpowiedniego bodźca przechłodzona ciecz porządkuje układ swych cząsteczek, przechodzi w stan krystaliczny, staje się ciałem stałym. Uporządkowanie to połączone jest z pokonaniem lepkości, czyli wewnętrznego tarcia cieczy. Otóż tarcie cząsteczek szkła jest tak wielkie, że jego stan przechłodzenia nabiera cech dużej trwałości. Trwałości tej nie możemy jednak uważać za nieograniczoną. Wystarczy obserwacja starych rurek szklanych w chwili po włożeniu i wyjęciu ich z ognia: w miejscu zgięcia rurki pojawia się zmętnienie: wskazuje ono na rozpoczęty tu proces krystalizacji szkła. Szkło w tym miejscu staje się łomkie i nieprzezroczyste: traci przeto swe cechy tak cenne dla użytku.

W rozdz. 13 (§ 155) poznaliśmy szklivo boraksowe (boraks $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$); podobne szklivo otrzymujemy przez stopienie metafosforanu sodowego ($NaPO_3$). Szkliva tego rodzaju nie posiadają wartości technicznych, są bowiem łatwo rozpuszczalne w wodzie. Idealnym szkłem jest szkło kwarcowe. Jest ono jednak bardzo drogie.

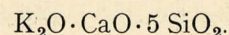
Zwyczajne szkło techniczne jest stopem krzemianów sodu i wapnia z krzemionką. Skład jego daje się wyrazić w przybliżeniu wzorem



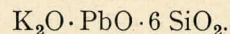
Szkło otrzymujemy ogrzewając mieszaninę piasku kwarcowego (SiO_2), spatu ($CaCO_3$) i sody (Na_2CO_3) albo soli glauberskiej (Na_2SO_4) do temperatury 1260°C. W tej temperaturze spat i soda reagują z krzemionką: powstają krzemiany wapnia i sodu, i dwutlenek węgla. W sto-

pionych krzemianach rozpuszcza się nadmiar krzemionki. Krzemiany ogrzewane są w wannach z ogniotrwałej cegły tak długo, aż usunięte zostanie powietrze, dwutlenek węgla i inne gazy. Klarowne, płynne szkło jest wydmuchiwane i ugniatane w formach w stanie plastycznym. Stan ten odpowiada temperaturze 600°–800° (czysta krzemionka mięknie w temperaturze o tysiąc stopni wyższej).

Do wyrobu najwyższych gatunków użytkowego szkła dobiera się jak najczystszych materiałów wyjściowych. Obecność związków żelaza w piasku wywołuje zielonkawe lub żółte zabarwienie szkła (pospolite szkło butelkowe). Dodatek dwutlenku manganu usuwa zabarwienie, zachodzi bowiem utlenienie związków żelazawych, przez co ginie zielona barwa szkła. Słabe, różowe zabarwienie związków manganu przyczynia się w dodatku do osłabienia żółtego koloru połączeń żelazowych. Szkła przeznaczone do specjalnego użytku sporządza się zastępując normalne składniki użytkowego szkła innymi. Szkło używane w laboratoriach chemicznych odpowiada mniej więcej wzorowi



To potasowo-wapniowe szkło trudniej topi się niż sodowo-wapniowe. Do wyrobu przyrządów optycznych służy szkło potasowo-olowiawe o przybliżonym składzie



Częściowe zastąpienie krzemionki tlenkiem boru zmniejsza rozszerzalność termiczną szkła, czyni je odporniejszym na zmiany temperatury (szkło Pyrex, Jena).

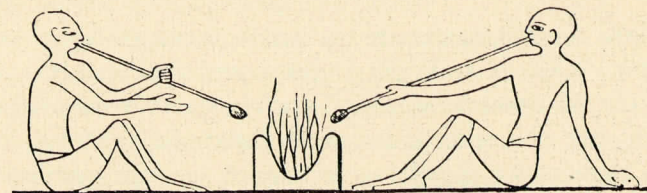
Zwykłe szkło ulega powolnemu działaniu wody i czynników atmosferycznych; nadgryzają one bowiem powierzchnię szkła. Naczynia chemiczne ulegają działaniu wody, kwasów i zasad. Bardzo silne ługujące działanie wywiera woda wrząca. Chcąc zabezpieczyć destylowaną wodę przed zanieczyszczeniem rozpuszczalnymi składnikami szkła, należy starannie opłukać naczynie strumieniem gorącej pary wodnej; w ten sposób usuwamy z powierzchniowej warstewki szkła rozpuszczalne składniki, głównie krzemiany potasowców.

Do szkieł najbardziej odpornych na czynniki chemiczne należy szkło jenajskie, którego pewna odmiana ma następujący skład chemiczny:

SiO_2	Al_2O_3	ZnO	BaO	B_2O_3
66,5	3,5	4,0	12	14.

Domieszka tlenków baru i cynku czyni szkło bardziej odpornym na działanie kwasów.

185. Wzmianka historyczna o szklarstwie.



Szklarze tebańscy z rysunków na grobowcu Beni Hassana ok. 2000 lat przed narodzeniem Chrystusa. Rysunek zapożyczony z R. Jagnaux. Histoire de la Chimie. T. II.

Sztuka robienia szkła znana była już w starożytnym Egipcie. Na grobach sprzed 2000 laty z górą widzimy wyobrażonych szklarzy, dmuchających szkło przy pomocy dziś jeszcze używanych piszczeli. Sztukę tę przejął Rzym za czasów Tyberiusza. Zjawia się ona w krótkce i w Galii. Bujnie rozwija się ona szczególnie w Wenecji w wieku XIII i w następnych, rozpowszechnia się w Niemczech i Czechach w końcu XVI w.



Huta szklana w XVI wieku. Rysunek zapożyczony z książki Opera di Giorgio Agricola de l'arte de metalli (r. 1599).

186. Materiały ceramiczne.

Do działu ceramiki zaliczamy wszelkie artykuły wyrabiane z gliny lub kaolinu. Rozróżniamy przy tym wyroby przenikliwe dla wody, porowate (sączki drenarskie, cegły, dachówki) i nieprzenikliwe, o skorupie zeszlonej (naczynia kamionkowe, gliniane, porcelana).

Sztuka garncarska zjawiała się w historii rozwoju cywilizacji później niż umiejętność krzesania narzędzi z krzemienia. Jest ona jednak bardzo stara. Naczynia gliniane mówią nam o istnieniu kultur, o których nie pozostało śladów pisanych. Kształt naczyń i sposób, w jaki są zdobione, taką samą odgrywają rolę w oznaczaniu wieku wykopalisk archeologicznych, co skamieniałości zwierząt w geologii.

Zarówno stare garncarstwo, jak przemysł ceramiczny najnowszej doby opierają się na dwóch właściwościach gliny. Jest ona plastyczna i ogniotrwała.

Plastyczna jest glina w tym znaczeniu, iż będąc zarobiona wodą łatwo daje się ugnieść w dowolne kształty. W tym to stanie, glina przedstawia się jako materiał dostatecznie spoisty; co prawda proces wysychania ulepionego przedmiotu związany jest z jego kurczeniem się, zmniejszenie się jednak objętości nie powoduje spękań, przedmiot zachowuje nadany mu kształt. Kształt ten pozostaje trwały również w ogniu, pomimo dalszego kurczenia się przedmiotu i ostatecznej utraty plastyczności. Wypalona glina jest materiałem twardym: pokruszona, roztarta na miazę i zarobiona wodą nie daje się już gnieść tak jak surowa.

Niewątpliwie, własności plastyczne gliny wynikają z wielkiego rozdrobnienia tego materiału. Ziarna gliny są to cząstki wielkości pozamikroskopowej. Glina zarobiona wodą i ulepiona w jakiś kształt przypomina pod pewnymi względami galaretę. Będąc bardziej spoista niż galareta, podobnie jak ona zdolna jest do pochłaniania ograniczonej tylko ilości wody. Polana wodą nie przybiera jej więcej, nie rozplywa się też w wodzie. Zarówno glina jak galareta, w zetknięciu z wodą „pęcznieje“, jak to mówimy o galarecie, do określonej granicy. Przesunąć tę granicę możemy zmieniając warunki. „Pęczliwość“ gliny zwiększa się w miarę, jak bierzemy coraz bardziej miazę materiał. Pęczliwość, zarówno zgalaretowaciałej żelatyny jak ugniecionej na ciasto gliny, zwiększa się, gdy wodę zakwaszamy. Im więcej glina pochłania wody przy zarabianiu na ciasto, tym jest bardziej plastyczna. Glina przechowywana przez dłuższy czas na powietrzu, dzięki pochłanianiu CO_2 i obecności kwasu węglowego staje się bardziej plastyczna niż świeżo wydobyta z ziemi.

Nieprzenikliwość, szklistość wyrobów ceramicznych osiąga się przez zastosowanie wysokiej temperatury w piecu.

Naczynia fajansowe wypalane są w temperaturze około 1000° , kamionkowe około 1200° , porcelanowe 1280° a nawet 1400° . Czysty kaolin nadtapia się w temperaturze znacznie wyższej, obecność jednak lub dodatek takich glinokrzemianów, jak skaleń lub mika, czyli tak zwanych topników, obniża temperaturę topnienia materiału. Pragnąc gliniane wyroby zabezpieczyć przed przenikaniem wody pokrywamy je polewą. Najprościej uzyskuje się polewę posypując wyrób w ogniu solą kuchenną. Z reakcji chlorku sodu i gliny powstają na powierzchni przedmiotu topliwe glinokrzemiany. Zwyczajna glina zawiera domieszki tlenków żelaza oraz tytanu. Wypalona cegła jest czerwona, gdy w glinie obecne są tlenki żelaza, żółta, gdy glina zawiera mało tlenków żelaza, sporo zaś tlenków tytanu.

187. Cementy.

Cement portlandzki odkryty został w wyniku poszukiwań takiej zaprawy, która by twardniała pod wodą. Cement powstaje jako produkt ogrzewania zmielonych i zmieszanych w odpowiednim stosunku wapieni i gliny. Tworzą się przy tym: gliniany i krzemiany wapnia. Reakcja uwodnienia tych związków decyduje o stopniowym twardnieniu cementu (porównaj § 109).

188. O stanie koloidalnym.

Przykład kwasu krzemowego, który z wodą tworzy bądź klarowny płyn, bądź galaretę, a w jednym i drugim przypadku źle dyfunduje przez błony roślinne czy zwierzęce, wprowadza nas w obszernie zagadnienie ogólne o stanie koloidalnym materii.

W roku 1861 uczony angielski Tomasz Graham, badając szybkość, z jaką przez papier pergaminowy przenikają rozpuszczone w wodzie substancje, gdy po obu stronach papieru panują różne stężenia, zauważył, że jedne substancje dyfundują bardzo powoli, gdy inne czynią to szybko.

Klej, żelatyna i przytoczona przed chwilą (§ 182) krzemionka są to przykłady źle dyfundujących przez błonę substancji. Takie substancje nazwał Graham koloidami od greckiego *κόλλα*, klej. Wręcz przeciwnie, kwas solny, sól kuchenna, siarczan sodu łatwo przenikają przez błonę. Ponieważ krystaliczne sole stanowią w stanie rozpuszczonym

typowe przykłady łatwo przenikających substancji, nazwał Graham ten rodzaj substancji krystaloidami.

Oto w wodnym roztworze: chlorek sodu
chlorek potasu
siarczan magnezu
kwas chlorowodorowy
cukier
chlorek baru

są typowymi krystaloidami, natomiast
białko
gumy roślinne
krochmal
galaretowaty wodorotlenek glinu
" " żelazowy
galaretowata krzemionka

są typowymi koloidami.

Należy zaznaczyć, że istnieje dużo substancji, które zależnie od warunków zachowują się już to jak koloidy, już jako krystaloidy. Stąd to słuszniej jest mówić o stanie koloidalnym ciał niż o ciałach koloidalnych.

Najprostszym rozwiązaniem pytania, dlaczego tak różnie zachowują się koloidy i krystaloidy względem błony, byłoby przypuszczenie następujące. Podobnie jak krystaloidy, rozpuszczając się w wodzie, rozdrabniają się lub rozpraszają na cząsteczki (cukier) lub jony (kwas solny, sól kuchenna), tak samo koloidy ulegają rozproszeniu na małe, niewidzialne okiem cząstki. Różnica polega na tym, że oddzielne cząstki koloidów wymiarami swymi znacznie przewyższają te cząsteczki lub jony, z którymi mamy do czynienia w roztworach. Cząstki koloidów są tak wielkie, że nie mieszczą się w wylotach por lub też zapychają pory w błonie pergaminowej, pęcherzu rybim itp.

Ponieważ nie ma podstaw do przypuszczenia, aby wszystkie cząstki rozpuszczonego koloidu miały być jednakowej wielkości, również aby wszystkie pory błony miały jednakowy przekrój, niektóre cząstki rozpuszczonego koloidu mogą przechodzić przez błonę, inne, stanowiące zresztą większość, nie. Sprawdza się to rzeczywiście w doświadczeniu. Nie ma błon idealnie przepuszczalnych dla cieczy i doskonale nieprzepuszczalnych dla rozproszonego w niej koloidu. Słuszność podanego przypuszczenia znajduje potwierdzenie w całym szeregu przytoczonych niżej zjawisk.

Te roztwory koloidalne, które mało różnią się wyglądem od zwy-

czajnych roztworów, a zatem są przezroczyste, klarowne, nazywamy zolami, natomiast rozproszenia, mniej lub bardziej mętne, ale zawsze o nie dających się odróżnić cząstkach, nazywamy żelami. Żele mogą być galaretowate, (patrz § 186). lub nie. W tym samym stężeniu koloid może istnieć w stanie zolu lub w stanie żelu, zależnie od warunków, jakie mu stworzymy. Ostudzenie wodnego roztworu żelatyny, czyli zolu tej substancji powoduje jego przemianę w galaretę, czyli żel. Wyżej zapoznaliśmy się z zolem i żelem krzemionki. Przemianę zolu w żel, czyli koagulację zolu, rozumiemy jako proces zmniejszania się liczby i powiększania wymiarów ziarn. Odwrotną przemianę nazywamy peptyzacją żelu. Polega ona na pomnożeniu liczby niezależnych cząstek kosztem wymiarów poszczególnych ziarn. Koagulacja jest niczym innym jak łączeniem się pojedynczych ziarn po kilka razem. Peptyzacja polega na rozpadaniu się cząstek.

Koagulacja cząstek może doprowadzić do ich opadania w postaci osadu lub też przeciwnie do ich wznoszenia się na powierzchnię płynu, a to zależnie od tego, czy są one cięższe czy też lżejsze od ośrodka, w którym są zawieszone. Mówimy wtedy, że dany układ, to znaczy ośrodek wraz z ciałem rozproszonym, jest układem nietrwałym.

Ograniczmy nasze rozważania do jakiejś określonej ilości ciała rozdrobnionego. Niech ciężar właściwy tego ciała będzie większy od ciężaru właściwego ośrodka, w którym jest ono zawieszone, dajmy na to wody. Wtedy siła ciężkości będzie powodowała opadanie cząstek na dno naczynia. Opór, jaki ciało rozdrobnione napotyka w tym ruchu ze strony płynu, będzie tym większy, im większa jest powierzchnia ciała rozdrobnionego, a zatem im większe jego rozproszenie.¹

Gdy zawiesinę oglądamy przez mikroskop, widzimy, że rozmiary ziarn są różne. Obiektów, zaopatrzony w skalę wycechowaną z niezwykłą starannością, pozwoli mierzyć poszczególne ziarna.

Wykazano, że zawiesiny nietrwałe składają się z ziarn, których średnica waha się w granicach od 1 mm do 0.001 mm.

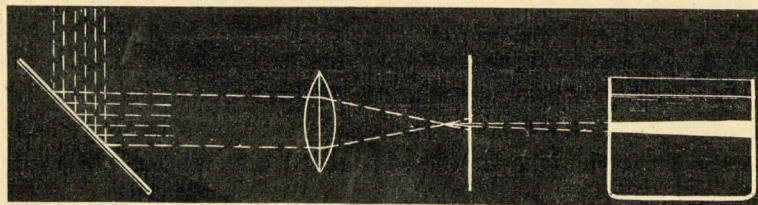
Dla pomiaru cząstek małych 1 milimetr jest jednostką zbyt wielką. Jeden mikron (μ) równa się 0,001 mm: 1 milimikron $m\mu = 0,001 \mu$. Poniżej $0,1 \mu (= 100 m\mu)$ rozpoczyna się dziedzina cząstek, których zarysów nie możemy rozróżnić pod mikroskopem.

Wielkości niewidzialne pod mikroskopem noszą nazwę „wielkości ultra(poza)mikroskopowych“.

Powietrze w pokoju jest na pozór przezroczyste. Tymczasem promień słońca wpadając do ciemnego pokoju zaznacza swój bieg smugą.

¹ Wyobraźmy sobie kostkę jakiegokolwiek materiału przed i po jej przepołowieniu. Przy niezmiennionej ogólnej objętości ciała powierzchnia jego powiększy się po podzieleniu kostki o podwójną powierzchnię przekroju.

Przyglądając się smudze uważnie spostrzegamy mnóstwo świecących pyłków (ileż to pyłu zawiera się w najczystszy na pozór powietrzu).



Rys. 134.

Doświadczenie 95. Światło silnej lampy elektrycznej rzucamy przez soczewkę i szczelinę na płyny, zawarte w prostopadłościennym naczyniu. Patrz rys. 134.

Badamy w ten sposób: 1) wodę, 2) roztwór soli kuchennej, 3) zół złota, 4) świeżo przesączoną mieszaninę gliny z wodą.

Widzimy wyraźną smugę światła w przypadku 3 i 4 — w przypadku zaś 1 i 2 tylko z rzadka świecące pyłki przypadnych zanieczyszczeń.

Łatwo się domyślamy, że smuga świetlna, którą obserwujemy w roztworze złota i w zawieszinie gliny, składa się również z wielkiej ilości świecących punkcików, wskazujących położenie niewidocznych gołym okiem cząstek.

Wyobraźmy sobie takie samo prostopadłościennie naczynie, lecz dużo mniejsze i umieszczone w polu widzenia mikroskopu; przypuśćmy dalej, że naczynie jest oświetlone niezwykle intensywnym światłem, którego promienie skupiliśmy na oglądanej przez mikroskop warstwie płynu. Na tej podstawie zbudowany jest ultramikroskop.

Fotografię pola widzenia ultramikroskopu przedstawia rysunek 135. Obserwacja nie daje nam tu tak, jak w polu mikroskopu zarysów cząsteczek: nie możemy zatem poznać bezpośrednio ich wielkości, możemy natomiast policzyć je. Rysunek 136 przedstawia pole widzenia ultramikroskopu w dużym powiększeniu. Kółka jasne i ciemne spowodowane są uginaniem światła przez niewidzialną cząstkę i nic nie mają wspólnego z prawdziwym kształtem ziarna. Znając szerokość smugi światła w jej najwęższym miejscu i obliczywszy cząstki, znajdujące się na tym odcinku, możemy łatwo znaleźć liczbę cząstek, zawartych w sześcianie, którego krawędź byłaby równa szerokości smugi, a zatem oliczyć, ile cząstek znajduje się w dowolnej objętości płynu¹.

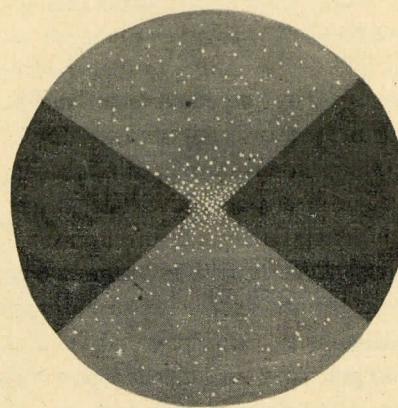
Oznaczamy przez M masę rozproszonej substancji (wiemy, ile gramów substancji rozpuściliśmy w jednostce objętości roztworu), przez S gęstość (bezwzględna) substancji.

¹ Stężenie cząstek jest jednostajne, gdy porównujemy dostatecznie duże objętości płynu.

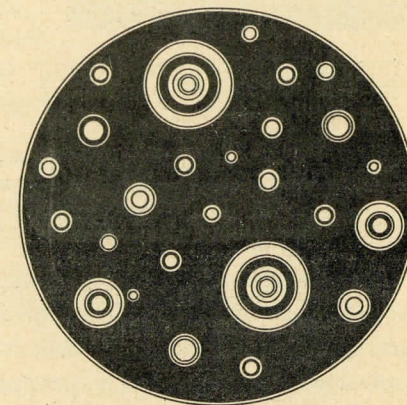
Wtedy ogólna objętość samej rozproszonej substancji równa się $\frac{M}{S}$, a średnia objętość cząstek $\frac{M}{Sn}$. Przez n oznaczamy liczbę cząstek w jednostce objętości. Zakładamy dowolnie, że ziarna posiadają kształt sześcienny. Oznaczamy przez l krawędź sześcianu. Otrzymujemy dla krawędzi wzór:

$$l = \sqrt[3]{\frac{M}{Sn}}$$

Wykazano w ten sposób, że średnice cząstek w rozproszeniu ultramikroskopowym leżą w granicach od 1 milimikrona do 100 milimikronów.



Rys. 135.



Rys. 136.

Koloidalne rozproszenie należy do dziedziny rozdrobnienia ultramikroskopowego.

Odróżniamy zawieszinę koloidalną (widoczny męt) i roztwór koloidalny (całość widzimy jako ciecz klarowną).

Zawiesiny i roztwory koloidalne (że i zole) spotykamy na każdym kroku w przyrodzie; a więc: próchnica i duża ilość mineralnych składników gleby (głina), soki tkanek roślinnych i zwierzęcych, krew, mleko; roztwory białka i krochmalu, żelatyna, garbniki, gumy, kauczuk; cement, farby olejne i wodne, niektóre barwne szkła; także niektóre środki lecznicze, np. kolargol (koloidalne srebro) — są to wszystko układy koloidalne.

Umieszczona niżej tablica zestawia rozproszone układy według wielkości ziarn (odcinki na tablicy nie są wyrażone w skali). Podane są w niej własności, odpowiadające różnym rozdrobnieniom, a więc trwałość mieszaniny i jej zachowanie się podczas filtrowania.

Tablica 17. Układy koloidalne.

0,1 mμ	1m μ	10 mμ	100 mμ	1 μ	10 μ	100 μ	1 mm
Wielkości ultramikroskopowe				Wielkości mikroskopowe Zarysy ziarn widoczne w powiększeniu mikroskopowym			
Krzemionka w wodzie nie oddzielająca się widocznie				Krzemionka osiadająca na dnie			
Kropelki oliwy w wodzie							
Nie wypływające na powierzchnię				Wypływające na powierzchnię wody			
Cząstki przechodzą przez papier do filtrowania				Cząstki zatrzymywane są przez filtr papierowy			
Ruch Brown'a							
Cząstki poruszają się bardzo szybko			Powoli		Ruchu cząstek nie dostrzegamy		
Roztwór	Róztwór koloidalny		zawiesina koloidalna (zmętnienie)		Zawiesina		

Wzmiankowany w tablicy ruch Brown'a polega na tym, że cząstki widziane w polu ultramikroskopowym ożywione są ruchem, którego wytłumaczenia na próżno szukalibyśmy w przyciąganiu ziemskim czy w zaburzeniach przypadkowych (np. prądach, powstających na skutek nierównomiernego ogrzania cieczy). Nie jest to opadanie cząstek, gdyż poruszają się one zarówno w górę, jak w dół, w prawo i w lewo.

Możemy się ustrzec od zaburzeń, pochodzących z zewnątrz. Zaburzenia te wywoływałyby zresztą gromadny ruch, czyli prąd unoszący ziarenka w pewnym kierunku. Natomiast swoisty ruch cząstek jest od zaburzeń niezależny; odbywa się nieustannie i we wszystkich kierunkach. Ruch ten jest całkowicie chaotyczny.

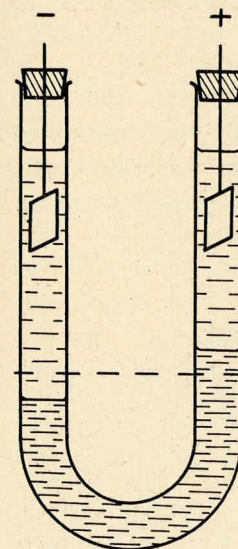
Ciekawe to zjawisko pierwszy zaobserwował angielski botanik Brown (1827) na pyłku kwiatów *Clarkia pulchilla* (wymiar cząstek około 0,001 mm), nie umiał sobie jednak wyjaśnić przyczyny tego ruchu, tym bardziej, że nieożywione cząstki odpowiednio rozartych minerałów lub rozbitych kropel oliwy zdradzały w rozpraszającej je wodzie ruchy zupełnie podobne.

Wytłumaczenie ruchu Browna dał uczony polski Marian Smoluchowski. Upatruje on w ruchu Browna odbicie tego nieustannego ruchu, któremu w myśl teorii kinetycznej podlegają cząsteczki płynnego ośrodka. Cząstka koloidu uderzana jest z różnych stron przez cząsteczki

cieczy. Gdy rozważamy ten stan rzeczy w krótkich odcinkach czasu, uderzenia otrzymywane z różnych stron mogą się wzajemnie w swych skutkach znosić, ale niekoniecznie muszą. W przypadku chwilowej przewagi uderzeń z jednej strony, cząstka nabywa ruchu w kierunku zgodnym z wypadkową działających tu sił. Wynika stąd ruch indywidualnej cząstki po linii łamanej i ogólny ruch bezładny cząstek. Jest rzeczą zrozumiałą, że średnia szybkość, z jaką poruszają się cząstki, będzie tym mniejsza, im większe są same cząstki.

Marian Smoluchowski
1872–1917.

Doświadczenie 96. Żółty zol siarczku arsenu wprowadzamy do naczynia o kształcie rurki U, opatrzonego w platynowe elektrody. Włączamy naczynie w obwód prądu o napięciu 50 woltów. Po pewnym czasie zaobserwujemy zagęszczenie koloidu przy anodzie. Świadczy to o tym, że cząstki siarczku arsenu naładowane są ujemnie. Rys. 137.



Rys. 137.

Duża część koloidów posiada cząstki elektrycznie naładowane, przy tym rozróżniamy koloidy o cząstkach naładowanych dodatnio, koloidy dodatnie, i koloidy o cząstkach naładowanych ujemnie, czyli koloidy ujemne. Różnią się tego rodzaju koloidy od roztworów elektrolitów nie tylko tym, iż cząstki ich są o wiele razy większe od jonów elektrolitów, ale jeszcze i tym, że cząstki danego koloidu wszystkie mają jednakowy ładunek. Ośrodek rozpraszający niesie równoważny ładunek znaku przeciwnego.

Będąc naładowane ładunkiem tego samego znaku cząstki koloidu odpychają się wzajemnie. Tym tłumaczymy sobie trwałość tego rodzaju rozdrobnienia. Przez zubożenie ładunku cząstek usuwamy siły przeciwdziałające ich wzajemnemu przyciąganiu się. Wtedy następuje koagulacja, czyli ścinanie się koloidu. Koagulację wywołać możemy dodając roztworu elektrolitu. Zależnie od ładunku cząstek koloidalnych, koagulację wywołuje bądź kation, bądź anion danego elektrolitu, ładunkiem swoim zubożając ładunek cząstki koloidu.

Dodając do zolu wodorotlenku żelazowego odrobinę roztworu dowolnej soli wywołujemy ścinanie się koloidu. U.

Jony wielowartościowe ścinają koloidy o wiele energiczniej aniżeli jednowartościowe. Znać jest tamujące krew działanie jonów żelaza trójwartościowego Fe^{+++} (wata nasycona chlorkiem żelazowym). W tym samym celu używany jest po ogoleniu afun $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ dla energicznego, ścinającego działania jonów Al^{+++} .

Nie wszystkie koloidy jednakowo są wrażliwe na elektrolity. Jedne, jak np. koloidalne metale lub wodorotlenki, koagulują się od dodania kilku kropli roztworu elektrolitu. Inne, jak białka, ścinają się dopiero po dodaniu dużych ilości stężonych roztworów odpowiednich soli (wysalanie białek). Koloidy dzielimy na dwie wielkie grupy: koloidy o małej lepkości, łatwo ścinające się od dodania elektrolitu — hydrofobowe, i koloidy o dużej lepkości, mało wrażliwe na jony elektrolitów — hydrofilowe.

Do pierwszej grupy należą przeważnie koloidy mineralne, do drugiej organiczne. Różnicę w zachowaniu się hydrofobowych i hydrofilowych koloidów tłumaczy sobie tym, iż cząstki pierwszych są ubogo uwodnione, gdy cząstki drugich posiadają grubą powłokę niezwykle silnie przyciąganej wody (porównaj uwodnienie jonów, § 117).

Cząstki koloidów są to z reguły zespoły wieloatomowe (zole metali) lub wielocząsteczkowe. Niewątpliwie jednak indywidualne cząsteczki substancji organicznych o dużym ciężarze cząsteczkowym stanowią już same przez się cząstki tak wielkie, że zaliczyć je powinniśmy do dziedziny koloidów.

189. Krzem jako ciało proste, krzemki.

Krzem nie występuje w przyrodzie w stanie wolnym. Jak wiemy, cała prawie masa krzemu, stanowiąca około $\frac{1}{4}$ całkowitej masy skorupy ziemskiej, związana jest z tlenem w postaci krzemionki samej bądź też związanej z tlenkami metali w krzemianach.

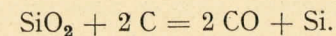
Pierwszy Berzelius w roku 1823 otrzymał krzem jako ciało proste. Ogrzewając równoważne ilości sproszkowanej krzemionki i sproszkowanego magnezu zapoczątkować możemy silnie egzotermiczną reakcję.



Tlenek magnezu daje się łatwo usunąć; wystarczy rozpuścić go w kwasie solnym ($\text{MgO} + 2 \text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Pozostaje brunatny bezpostaciowy krzem o ciężarze właściwym 2,35. Proszek ten ogrzewany w powietrzu utlenia się. Warstewka krzemionki chroni jednak

głębiej położone warstwy krzemu od dalszego utlenienia. Z chlorem krzem powyżej 450° łączy się gwałtownie tworząc SiCl_4 .

Krzem rozpuszcza się w roztopionych metalach na przykład w glinie. Z takiego roztworu, podobnie jak węgiel, wydziela się w trakcie stygnięcia w postaci kryształów. W technice krystaliczny krzem otrzymuje się w piecu elektrycznym w drodze ogrzewania kwarcu z koksem



Otrzymane w ten sposób bloki krzemu, przypominające z wyglądu bloki metalu, używane są do wyrobu stopów. Przy dużym nadmiarze koksu otrzymujemy karborund SiC (patrz wyżej § 180).

Podobnie, biorąc za dużo magnezu przy otrzymywaniu krzemu drogą laboratoryjną, otrzymujemy krzemek magnezu Mg_2Si .

Gdy na ten ostatni działamy stężonym kwasem solnym otrzymujemy wodór z domieszką krzemowodorów, mianowicie 4—5% krzemometanu albo silanu SiH_4 i nieznaczne ilości samozapalnego krzemometanu Si_2H_6 . N.

190. Analogia chemiczna węgla i krzemu.

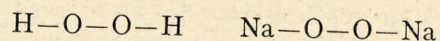
Węgiel i krzem jako ciała proste tworzą odmiany zarówno bezpostaciowe: sadze — bezpostaciowy krzem, jak krystaliczne: diament, grafit — krzem krystaliczny. Analogia istniejąca pomiędzy węglem i krzemem dotyczy również ich związków z innymi pierwiastkami. Na przykład związki krzemu z wodorem: silan SiH_4 i krzemotan (Si_2H_6) odpowiadają dwu najprostszym związkom węgla z wodorem: metanowi (CH_4) i etanowi (C_2H_6). Dwutlenki — węgla (CO_2) i krzemu (SiO_2), — chociaż między sobą różnią się pod względem własności fizycznych, podobne są do siebie chemicznie. Dość porównać egzotermiczną reakcję redukcji dwutlenków magnezem i reakcje wymienne pomiędzy bezwodnikami CO_2 i SiO_2 mające tak ważne znaczenie zarówno w przyrodzie, jak w przemyśle chemicznym. Co do tej wymiany, należy zauważyć, że w roztworach wodnych i w temperaturze normalnej lub niedużo wyższej od normalnej przeważa reakcja rugowania nierozpuszczalnej krzemionki z krzemianów przez rozpuszczalny bezwodnik kwasu węglowego. W wysokich temperaturach nielotny bezwodnik kwasu krzemowego wypiera z węglanów dwutlenek węgla jako gaz. Dzieje się tak na przykład podczas fabrykacji szkła.

Pod względem ilościowym całkowita masa węgla, występującego w dostępnej nam powłoce ziemi, nie da się porównać z olbrzymią masą krzemu (C około 0,4% Si blisko 25,7%).

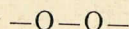
Zarówno węgiel, jak i krzem tworzą niezwykle liczne związki. Związki węgla liczymy na setki tysięcy, krzemu na setki.

Niejednakowa jest przyczyna mnogości połączeń dla obu pierwiastków.

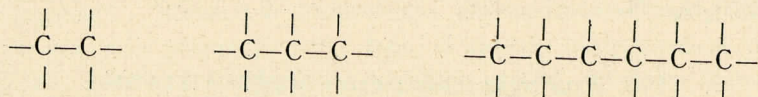
Poprzednio poznaliśmy połączenia tlenu, nadtlenu, w których pojedyncze wiązania w cząsteczce łączą ze sobą atomy tego samego pierwiastka — tlenu.



Połączenie ze sobą dwóch atomów tego samego pierwiastka w cząsteczce nazywamy łańcuchem. W danym przypadku mamy do czynienia z łańcuchem krótkim, dwuogniowym



Wśród wszystkich innych pierwiastków węgiel odznacza się zdolnością do tworzenia długich łańcuchów, na przykład



Liczba atomów węgla w cząsteczce związku może osiągać 60.

Uwzględniając fakt, iż zarówno skrajne jak boczne wartościowości łańcucha mogą być zastąpione atomami węgla, atomami innych pierwiastków, wreszcie rodnikami, niekiedy o bardzo złożonej budowie, zrozumiemy łatwo przyczynę nieprzebranej mnogości związków węgla.

Skromna w porównaniu z węglem, duża jednak w porównaniu z innymi pierwiastkami liczba związków krzemu tłumaczy się inaczej. Nie znamy długich łańcuchów atomów krzemowych. Różnorodność związków krzemu polega na tym, iż cząsteczka bezwodnika krzemowego (SiO_2) łatwo łączy się z tlenkami metali i z wodą w różnym stosunku. Mamy tu do czynienia z licznymi bardzo krzemianami.

W mineralnej powłoce ziemi dwutlenek krzemu jako krzemionka i dwutlenek węgla jako bezwodnik kwasu węglowego występują bądź w postaci nie związanej, bądź w związkach: krzemiany, węglany. Ogromną przy tym mamy przewagę krzemianów nad węglanami.

Węgiel jest podstawowym pierwiastkiem biosfery.

W biosferze przeważa węgiel. Co do krzemu, jakkolwiek ilość krzemionki w organizmach żywych jest niewielka, znaczenie jej w gospodarce organizmu wydaje się dzisiaj doniosłe.

191. Zestawienie rodziny węgla i krzemu z innymi rodzinami pierwiastków.

Podstawy systematyki pierwiastków wyłożone będą w rozdziale 17. Tu zestawimy tylko poznane grupy naturalne, czyli rodziny pierwiastków, porządkując je podług charakteru chemicznego przedstawicieli poszczególnych grup oraz podług wartościowości pierwiastków.

Przez charakter chemiczny pierwiastka rozumiemy zdolność pierwiastka do tworzenia połączeń z innymi pierwiastkami a przede wszystkim z wodorem i tlenem oraz zachowanie się jego tlenku: czy tworzy on z wodą zasadę, czy kwas. Na podstawie teorii jonów atom pierwiastka tworzący tlenek zasadowy istnieje w wodnym roztworze jako dodatni jon, pierwiastek tworzący z tlenem bezwodnik kwasowy występuje w roztworze wodnym w postaci złożonego jonu ujemnego. Istnieje rodzina pierwiastków, których atomy same przez się występują w wodnym roztworze jako jony ujemne proste: są to chlorowce.

Jeżeli na razie wyłączymy wodór z naszych rozważań, zestawienie rodzin da nam obraz następujący.

Poznaliśmy chlorowce, potasowce, tlen i siarkowce, beryl, magnez i wapniowce, azotowce, argonowce, bor i glinowce, wreszcie węgiel i krzem.

Grupę wybitnie wyróżniającą się wśród innych rodzin stanowią argonowce. Są to gazy szlachetne, którym ze względu na nieczynność chemiczną przypisać należy wartościowość = 0.

Inne rodziny możemy przeciwstawiać sobie wzajemnie.

Kontrast największy otrzymamy porównując chlorowce i potasowce. Obie grupy naturalne mieszczą pierwiastki o wartościowości = 1 w stosunku do wodoru. Najwyższa wartość w stosunku do tlenu równa się 7 dla chlorowców i 1 dla potasowców. Chlorowce posiadają zdolność do tworzenia w roztworze wodnym zarówno anionów prostych F' , Cl' , Br' , J' , jak złożonych, na przykład OCl' , ClO'_3 , JO'_3 . Wręcz przeciwnie, potasowce występują w roztworze wodnym jako kationy Li' , Na' , K' , Rb' , Cs' . Najsilniejszym kwasom HJ , HBr , HCl przeciwstawiają się najsilniejsze zasady CsOH , RbOH , KOH , NaOH . Nigdzie kontrast nie występuje mocniej niż w tych dwóch grupach. Ciepło reakcji łączenia się potasowców z chlorowcami jest bardzo duże.

Tlen i siarkowce przeciwstawić możemy magnezowi i wapniowcom. Obie grupy mieszczą pierwiastki dwuwartościowe względem wodoru (CaH_2 , H_2S , CaSO_4 , H_2SO_4). Najwyższa wartościowość pierwiastka względem tlenu wynosi 2 dla wapniowców (CaO , BaO) i 6 dla siarkowców (SO_3).

Magnez i wapniowce tworzą w roztworze wodnym dwuwartościowe kationy (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}). Siarkowce tworzą złożone aniony (SO_4^{2-} , HSO_4^- , HS^-). Zasadom $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ odpowiadają kwasy (H_2SO_4 , H_2SeO_4). Ciepło łączenia się dwóch pierwiastków przeciwstawianych grup jest duże.

Azotowce porównywane z borem i glinowcami dają obraz mniej kontrastowy. Wartościowość względem wodoru jest tu jednakowa dla obu grup i równa 3 (HCl , $AlCl_3$, NH_3). Najwyższa wartościowość względem tlenu wynosi 5 dla azotowców i 3 dla glinowców. W obu grupach kwasowy charakter maleje poczynając od pierwiastków o niskim ciężarze atomowym i idąc ku ciężkim. Odwrotnie rzecz się ma z zasadowym charakterem. Najbardziej zasadowe są tlenki aktywny, bizmutu.

Zestawienie niniejsze kończymy na węglowcach. Oba pierwiastki (C i Si) są czterowartościowe (4) w stosunku do wodoru. Ich najwyższa wartościowość względem tlenu również wynosi 4.

Rozdział 17.

KLASYFIKACJA PIERWIASTKÓW

192. Wzmianka historyczna¹.

Pod klasyfikacją dowolnego szeregu przedmiotów rozumiemy takie ich uporządkowanie w rzeczywistości lub w myśli, aby przedmioty podobne znalazły się razem, różne oddzielnie. Celem tego uporządkowania jest ułatwienie umysłowi naszemu jasnego ujęcia i trwałego zapamiętania cech rozpatrywanych przedmiotów (Huxley 1864).

Dawno już chemicy zwrócili uwagę na ciężar atomowy jako na cechę pierwiastka najbardziej charakterystyczną, a podczas operacji chemicznych niezmienną.

W latach 1816–1829 uczony niemiecki Döbereiner zauważył pewne prawidłowości w obrębie podobnych lub też, jak zwykliśmy mówić, pokrewnych sobie pierwiastków. Pokrewne pierwiastki już to posiadają bliski ciężar atomowy, jak żelazo, kobalt i nikiel,

Fe 55,8 Co 58,9 Ni 58,7,

już to szeregujący się zgodnie z innymi fizycznymi i chemicznymi cechami pierwiastków, tak iż ciężar atomowy pierwiastka o własnościach pośrednich między własnościami dwóch innych wypada jako średnia arytmetyczna z ciężarów tych pierwiastków.

Odpowiedni przykład przedstawia triada (trójka) wapniowców: wapń, stront, bar

Ca 40,1
Sr 87,6, 88,7 (średnia)
Ba 137,4

¹ Obszerniejsze wiadomości znajdzie czytelnik w książce S. Pleśniewicza „Klasyfikacja pierwiastków chemicznych”.

W latach 1863–1866 Anglik Newlands układa pierwiastki podług wzrastających wartości ich ciężarów atomowych i zauważa, iż ósmy pierwiastek do pewnego stopnia powtarza własności pierwszego, szesnasty – ósmego itd.

Układa on oktawy pierwiastków:

H	Li	Be	B	C	N	O
F	Na	Mg	Al	Si	P	S
Cl	K	Ca				

Za czasów Newlandsa nieznane były argonowce. Dziś powiedzielibyśmy, że dziewiąty nie ósmy pierwiastek jest „czymś w rodzaju powtórzenia pierwszego”.

W r. 1862 Francuz Chancourtois układa pierwiastki w linię spiralną podług wzrastających wartości ciężaru atomowego; wypowiada on pogląd, iż własności substancji są jakby własnościami liczb.

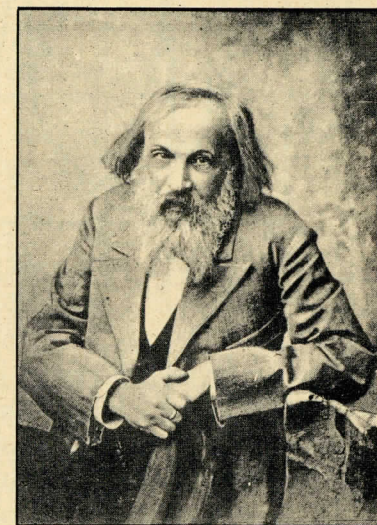
193. Układ okresowy pierwiastków.

W siódmym dziesięcioleciu ubiegłego wieku uczony rosyjski Dymitr Mendelejew i niezależnie od niego niemiecki uczony Lotariusz Meyer, opierając się na znacznie dokładniejszych niż ich poprzednicy wartościach ciężaru atomowego, zbudowali układ obejmujący wszystkie znane w tym czasie pierwiastki. Układ ten z pewnymi zmianami przetrwał do czasów dzisiejszych.

Mendelejew był nie tylko twórcą, ale też gorliwym obrońcą zainicjowanej klasyfikacji. Znaną jest ona pod nazwą okresowego układu pierwiastków lub układu Mendelejewa.

Mendelejew twierdził: „Gdy ułożyłem pierwiastki podług ich ciężarów atomowych, poczynając od ciężaru najniższego, wystąpiła z całą oczywistością swoista okresowość ich cech”.

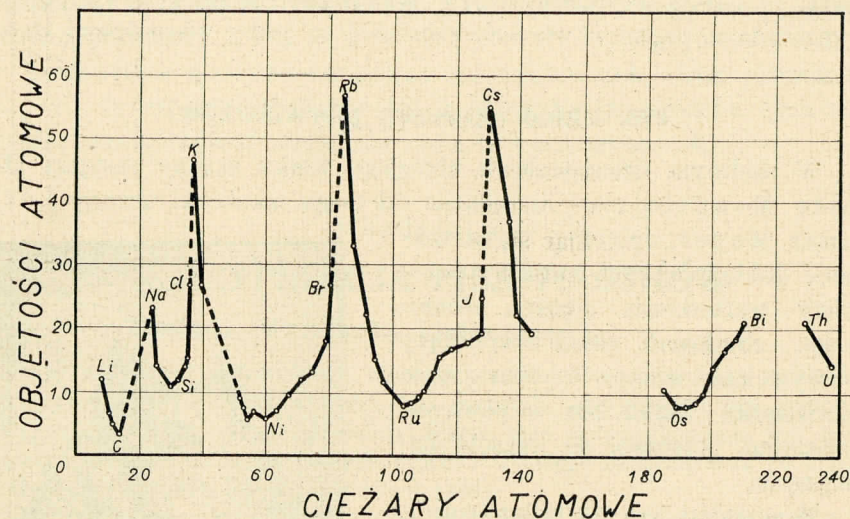
Innymi słowy, własności pierwiastków w określony sposób zmieniają się w miarę wzrostu ciężaru atomowego, ale powracają do tego samego mniej więcej zbioru cech po odliczeniu pewnej ściśle określonej liczby pierwiastków (prawo okresowe).



D. I. Mendelejew.
1834–1907.

Prawu okresowemu podlegają wszystkie niemal fizyczne własności ciał prostych, a więc ciężar właściwy, temperatura topnienia, twardość, kowalność, ciągliwość, ściśliwość, współczynnik rozszerzalności, przewodnictwo cieplne, ciepło topnienia, współczynnik załamania światła, barwa, przewodnictwo elektryczne, zdolność magnetyczna itd.

Ilustracją okresowej zależności może być zależność objętości atomowej od ciężaru atomowego. Objętością atomową ciała prostego nazywamy wyrażoną w centymetrach sześciennych objętość, w której mieści się jeden gramatom (ciężar atomowy wyrażony w gramach) ciała prostego. Podajemy niżej wykres Lotariusza Meyera przedstawiający tę zależność (rys. 138).



Rys. 138.

Dzieląc wypisany szereg pierwiastków na odcinki i umieszczając te ostatnie odpowiednio jeden pod drugim, otrzymujemy prostopadłe do kierunku, w jakim wzrasta ciężar atomowy, szeregi podobnych czyli pokrewnych pierwiastków.

Dotąd poznaliśmy osiem rodzin pierwiastków. Porównywaliśmy je już niejednokrotnie, szukając między nimi różnic, podobieństw i przeciwieństw.

Były to: argonowce, chlorowce, potasowce, tlenowce, wapniowce, azotowce, glinowce wreszcie węglowce, (z węglowców dotąd poznaliśmy tylko węgiel i krzem).

Z łatwością odnajdziemy te rodziny w przytoczonej niżej tablicy układu okresowego.

Tablica 18.
Nowoczesny układ pierwiastków.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	1H 1,0078			6C 12,01	7N 14,008	8O 16,000	9F 19,00	2He 4,002
2	3Li 6,940	4Be 9,02	5B 10,82	12Mg 24,32	13Al 26,97	14Si 28,06	15P 31,02	10Ne 20,183
3	11Na 22,997	20Ca 40,08	21Sc 45,10	22Ti 47,90	23V 50,95	24Cr 52,01	25Mn 54,93	18Ar 39,944
4	19K 39,096 29Cu 63,57	30Zn 65,38	31Ga 69,72	32Ge 72,60	33As 74,91	34Se 78,96	35Br 79,916	26Fe 55,84 27Co 58,94 28Ni 58,69 36Kr 83,7
5	37Rb 85,48 47Ag 107,880	38Sr 87,63 48Cd 112,41	39Y 88,92 49In 114,76	40Zr 91,22 50Sn 118,70	41Nb 92,91 51Sb 121,76	42Mo 96,0 52Te 127,61	43	44Ru 101,7 45Rh 102,91 46Pd 106,7 54Xe 131,3
6	55Cs 132,91 79Au 197,2	56Ba 137,36 80Hg 200,61	Grupa metali ziem rzadkich 81Tl 204,39	73Ta 180,88 83Bi 209,0	74W 184,0 84Po	75Re 186,31 85	76Os 191,5 77Ir 193,1 78Pt 195,23 86Rn 222	
7	87	88Ra 226,05	89Ac	90Th 232,12	91Pa 231	92U 238,07		

III a

Grupa metali ziem rzadkich

57La 138,92	58Ce 140,13	59Pr 140,92	60Nd 144,27	61	62Sm 150,43	63Eu 152,0	64Gd 156,9
65Tb 159,2	66Dy 162,46	67Ho 163,5	68Er 167,64	69Tm 169,4	70Yb 173,04	71Lu 175,0	72Hf 178,6

IV a

Poziome odcinki ciągu pierwiastków nazywamy okresami, pionowe szeregi — grupami. W nowoczesnym układzie okresowym

argonowce tworzą pionową kolumnę grupy VIII,
chlorowce mieszczą się w grupie VII, potasowce w I,
tlenowce w VI, wapniowce w II,
azotowce w V, glinowce w III,
węglowce w IV.

Rozpatrzone dotąd pierwiastki moglibyśmy nazwać typowymi pierwiastkami.

Ograniczmy się na razie do ważnej własności chemicznej: wartościowości. Następujące liczby oznaczają typową wartościowość pierwiastków w ich połączeniach z wodorem lub chlorowcami z jednej strony, z tlenem zaś z drugiej.

Grupy	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Wartościowość względem wodoru (chloru)	1	2	3	4	3	2	1	0
Wartościowość względem tlenu	1	2	3	4	5	6	7	0

W przypadku występowania kilku tlenków tego samego pierwiastka jeden z nich tylko uważamy za typowy, np. dla azotu za typowy tlenek uważamy pięciotlenek N_2O_5 , dla chloru siedmiotlenek Cl_2O_7 .

Liczba pierwiastków w różnych okresach nie jest jednakowa.

Okres	Liczba pierwiastków
1	2
2	8
3	8
4	18
5	18
6	32
7	6 (okres niepełny)

Odróżniamy małe okresy (pierwszy, drugi, trzeci) i duże (czwarty, piąty, szósty i siódmy jakby niepełny).

W okresach osiemnastoczłonowych pierwsze trzy pierwiastki i ostatnie pięć tworzą wspólne rodziny z typowymi pierwiastkami okresów ośmioczłonowych. Pragnąc podzielić dodatkowe dziesięć pierwiastków — nazwijmy je pierwiastkami uzupełniającymi — okresu czwartego lub piątego, pomiędzy osiem grup układu, musimy w jednej z grup umieścić zamiast jednego trzy pierwiastki (lub w dwóch grupach po dwa pierwiastki). Wyjątkowo duże podobieństwo wzajemne żelaza, kobaltu i niklu w czwartym okresie i w równej mierze rutenu, rodu i palladu w piątym usprawiedliwia wspólne

umieszczenie tych trójek w jednej z grup układu, zaś kolejność ciężarów atomowych wyznacza im miejsce nie w innej grupie tylko w ósmej. Wartościowość rozmieszczonych w ten sposób dziesięciu pierwiastków na ogół zgadza się z wartościowością pierwiastków typowych, zaznacza się jednak rosnąca od grupy czwartej układu i to w dwóch kierunkach: ku pierwszej i ku ósmej grupie, rozbieżność cech pomiędzy pierwiastkami uzupełniającymi a pierwiastkami typowymi.

Pierwiastki obu rodzin mało się różnią w grupie IV, różnica stopniowo wzrasta się w grupach III i V, II i VI, w grupie I pierwiastki obu rodzin są różne (potas, rubid, cez — miedź, srebro, złoto), również w grupie VII (Mn — chlorowce), wreszcie całkowicie odmienne w grupie VIII (żelazowce, platynowce — gazy szlachetne).

Zmusza nas to do rozdwojenia każdej grupy, poczynawszy od okresu czwartego, na dwie kolumny; jedna z nich powinna mieścić pierwiastki typowe układu, druga pierwiastki dodatkowe, uzupełniające.

Podobne jak w okresach 4. i 5. wzbogacenie i dalsze skomplikowanie układu nastąpi i w okresie szóstym. Zamiast dziesięciu pierwiastków uzupełniających, jak to miało miejsce w okresie czwartym i piątym mamy tu do rozmieszczenia 24 pierwiastki. Bliskie pokrewieństwo wzajemne osmu, irydu i platyny pozwala je zgrupować razem i umieścić jako trzecią triadę grupy ósmej. Wspólna wartościowość (równa trzem) i bardzo bliskie podobieństwo szeregu pierwiastków ziem rzadkich przemawia za ich umieszczeniem razem w grupie trzeciej.

Tablica 19.

Podział pierwiastków na gromady

E_2O	EO	E_2O_3	EO_2 EH ₄	E_2O_5 EH ₃	EO_3 EH ₂	E_2O_7 EH	EO_4
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	A
K <i>Cu</i>	Ca <i>Zn</i>	Sc <i>Ga</i>	Ti Ge	V As	Cr Se	Mn Br	Fe Co Ni Kr
Rb <i>Ag</i>	Sr <i>Cd</i>	Y <i>In</i>	Zr Sn	Nb Sb	Mo Te	Ma J	Ru Rh Pd Xe
Cs <i>Au</i>	Ba <i>Hg</i>	La 58–71 <i>Tl</i>	Hf Pb	Ta Bi	W Po	Re 85	Os Ir Pt Rn
87	Ra	Ac	Th	Pa	U		

Pismo stojące — pierwiastki typowe.

Pismo pochyle — pierwiastki uzupełniające.

Symbol E, podobnie jak symbol R tablicy następnej (20), oznacza dowolny typowy pierwiastek tej lub innej grupy.

Mamy ich wszystkich piętnaście, należy tu pierwiastek lantan oraz 14 lantanowców. Mamy więc w okresie 6:

VIII III

$8 + 3 - 1 + 15 - 1 = 24$
dodatkowe pierwiastki.

W okresie siódmym, niepełnym, dopatrujemy się analogii z okresem czwartym i piątym, natomiast brak tu pierwiastków odpowiadających pierwiastkom ziem rzadkich okresu 6.

Podobieństwo „w kierunku poziomym”, tak wyraźnie zaznaczające się w triadach grupy ósmej i plejadzie grupy trzeciej, występuje, jakkolwiek w słabszym stopniu, u wszystkich pierwiastków „uzupełniających okresy”. Bliższe jest, jak to w następnych rozdziałach zobaczymy, podobieństwo chemiczne miedzi (C. at. 63,57) do niklu (58,69) i cynku (65,38), aniżeli do srebra znajdującego się razem z miedzią we wspólnej kolumnie tablicy (prawa kolumna grupy I).

Wręcz przeciwnie, pierwiastki „typowe” zdradzają większe podobieństwo między sobą „w kierunku pionowym” (o przykłady nie trudno).

Tablica 19 uwydatnia rozróżnienie pomiędzy gromadą typowych a gromadą uzupełniających pierwiastków.

Tablica 20.
Okresowy układ Mendelejewa z roku 1871.

Szereg (okres)	grupa I R ² O	grupa II RO	grupa III R ² O ³	grupa IV RH ⁴ RO ³	grupa V RH ³ R ² O ⁵	grupa VI RH ² RO ³	grupa VII RH R ² H ⁷	grupa VIII RO ⁴
1	H = 1	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
2	Li = 7							
3	Na = 23	Mg = 24 Ca = 40	Al = 27,3 — 44	Si = 28 Ti = 48	P = 31 V = 51	S = 32 Cr = 52	Cl = 35,5 Mn = 55	Fe = 56 Co = 59 Ni = 59 Cu = 63
4	K = 39							
5	(Cu = 63)	Zn = 65 Sr = 87	— 68 ?Yt = 88	— 72 Zr = 90	As = 75 Nb = 94	Se = 78 Mo = 96	Br = 90 — 100	Ru = 104 Rh = 104 Pd = 106 Ag = 108
6	Rb = 85							
7	(Ag = 108)	Cd = 112 Ba = 137	In = 113 ?Di = 138	Sn = 118 ?Ce = 140	Sb = 122	Te = 125?	I = 127	
8	Cs = 133							
9	(—)	—	?Er = 178	?La = 180	Ta = 182	W = 184	—	Os = 195 Ir = 197 Pt = 198 Au = 199
10	—							
11	(Au = 199)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207 Th = 231	Bi = 208	U = 240	—	
12	—							

194. Wolne miejsca w układzie Mendelejewa.

Mendelejew, rozmieszczając pierwiastki podług wzrastającego ciężaru atomowego i łącząc je w grupy podług pokrewieństwa, pozostawiał wolne miejsca w układzie. Przytaczamy jedną z wersji układu w takiej postaci, jaką jej nadał Mendelejew w r. 1871 (tabl. 20).

Zrozumiały jest powód, dla którego pozostawione zostały wolne miejsca w układzie. Uszeregowanie wszystkich pierwiastków, znanych autorowi klasyfikacji, bez luk w obrębie ośmiu grup układu sprawdzałoby łączenie w kolumny pierwiastków niepodobnych do siebie i rozdzielanie podobnych, słowem mąciłoby całą prawidłowość układu opartego na prawie okresowym.

Mendelejew tak głęboko wierzył w swe dzieło, iż przepowiadał wykrycie brakujących mu pierwiastków.

195. Zastosowanie prawa okresowego.

Mendelejew nie tylko przewidział istnienie pewnej liczby pierwiastków nieznanych w chwili tworzenia układu, lecz dokładnie opisał własności trzech spośród nich, podając nawet liczby dla stałych fizycznych odpowiednich ciał prostych i związków. Hipotetyczne „ekabor”, „ekaglin” i „ekakrzem” Mendelejewa powinny się kiedyś ukazać jako rzeczywiście istniejące pierwiastki. Ziściły się one w odkrytych drogą mozolnych badań chemicznych: skandzie (odkrył Szwed Nilson 1879), galu (odkrytym przez Francuza Lecoq'a de Boisbaudran'a w r. 1875) i germanie (odkrytym przez Niemca Winklera w r. 1885).

Stale fizyczne Mendelejew obliczał, nadając każdej stałej liczbę średnią arytmetyczną z wartości stałych odpowiadających najbliższym pierwiastkom w tablicy. Brał on pod uwagę zarówno sąsiednie pierwiastki w okresie, jak i najbliższe w kolumnie pionowej.¹ Podajemy niżej zestawienie przewidzianych i wykrytych własności germanu.

Tablica 21. Zestawienie własności ekakrzemu i germanu.

	Przepowiedziane przez Mendelejewa	Oznaczone po wykryciu pierwiastka
ciężar atomowy	72	72,32 (72,60 dziś.)
ciężar właściwy metalu	5,5	5,47
objętość atomowa	13	13,22
wartościowość	4	4
ciepło właściwe	0,073	0,076
ciężar właściwy dwutlenku	4,7	4,703
objętość molowa dwutlenku	22	22,16
punkt topnienia związku GeCl ₄	< 100	86
ciężar właściwy czterochlorku	1,9	1,887

¹ Dla przykładu obliczamy ciężar atomowy znanego nam pierwiastka selenu jako średnią ciężarów atomowych pierwiastków otaczających selen w układzie: $(32,06 + 127,61 + 74,91 + 79,92) : 4 = 78,63$. Prawdziwy ciężar atomowy selenu = 78,96.

Zrozumiałą się stała olbrzymia rola, jaką w dziejach chemii miały odegrać u schyłku XIX wieku prawo okresowe i klasyfikacja Mendelejewa. Do chwili wprowadzenia układu, odkrycie nowego pierwiastka było nie tylko sprawą spostrzegawczości i analitycznego talentu wynalazcy, lecz i dziełem szczęśliwego przypadku. Okresowa klasyfikacja postawiła badaczom jasny cel i podała im przewodnią w ich odkrywczą pracę.

Niemale znaczenie uzyskało prawo okresowe w ustaleniu, ściślej, w wyborze ciężaru atomowego niektórych pierwiastków.

Przypominamy sobie, iż ciężar atomowy mierzy się iloczynem równoważnika i wartościowości. Mamy tu zależność trzech wielkości, z których jedna tylko, a to równoważnik, jest nam z całą pewnością znana jako wyznaczona doświadczalnie. Nie znając wartościowości pierwiastka nie możemy poznać jego dokładnego ciężaru atomowego. Układ okresowy daje nam tu znaczne usługi. Dla przykładu przytoczymy sprawę indu, który to pierwiastek, towarzyszący w rudach cynkowi, uważany był w swoim czasie za pierwiastek, podobnie jak cynk, dwuwartościowy. Ponieważ równoważnik indu oznaczony został przez Winklera jako 37,8, jego ciężar atomowy wypadł $37,8 \cdot 2 = 75,6$. W szeregu pierwiastków ind powinien być znajdować się między arsenem (c. at. 74,91) i selenem (c. at. 78,96). Umieszczony po arsenie w grupie VI ind spychał selen do grupy VII (chlorowce!), nie koniec na tym, przesunął wszystkie idące po selenie pierwiastki do niewłaściwych grup. Otóż indowi przypisana została wartościowość 3 a stąd ciężar atomowy $37,8 \cdot 3 = 113,4$ (dokładniej dziś 114,76). W ten sposób ind znalazł się w lewej kolumnie III grupy wśród pokrewnych sobie galu i talu bez szkody dla swoich sąsiadów z prawa i z lewa, czyli dla kadmu (112,41) i cyny (118,70).

196. Usterki układu Mendelejewa.

W dwóch miejscach układu wypadło w szeregowaniu pierwiastków wyrzec się podstawowej zasady, to znaczy kolejności ciężaru atomowego. Bliższe podobieństwo niklu do miedzi niż kobaltu do miedzi kazało uszeregować żelazowce w porządku: żelazo, kobalt, nikiel, pomimo iż ciężar atomowy niklu był mniejszy od ciężaru atomowego kobaltu. Podobnie tellur, cięższy od jodu, umieszczony został zgodnie z podobieństwem do siarki i selenu w grupie VI przed jodem. Podobieństwo jodu do chloru i bromu zbyt było wielkie, aby można było umieszczać ten pierwiastek w jakiegokolwiek innej grupie niż w VII.

Mendelejew oczekiwał, iż dokładniejsze oznaczenia ciężaru atomo-

wego wspomnianych czterech pierwiastków poprą zgodne z własnościami pierwiastków ich umieszczenie w tablicy. Tu jednak przewidywania uczonego nie miały się sprawdzić.

Wskazują na to liczby dzisiejsze

Co	58,94	Ni	58,69
Te	127,61	J	126,92.

Poza tym wraz z odkryciem gazów szlachetnych wyszło na jaw nowe uchybienie prawu okresowemu. Ciężar atomowy argonu okazał się większy od ciężaru atomowego potasu

A	39,944	K	39,096.
---	--------	---	---------

Fakty te osłabiły trwale (zdawałoby się) podstawy prawa okresowego. Odkrycie pierwiastków promieniotwórczych i sprawa ich ciężarów atomowych, wreszcie odkrycie izotopii pierwiastków zwykłych spowodowało ostateczne wyrzeczenie się prawa okresowego w takiej postaci, jaką podał Mendelejew. Własności pierwiastków nie mogą być uważane za funkcję ciężaru atomowego, lecz liczby atomowej. Głębsze znaczenie tej liczby poznamy w ostatnim rozdziale niniejszej książki (§ 232). Rozumieć na razie możemy liczbę atomową jako numer kolejny pierwiastka w tablicy.

Należy jednak zaznaczyć, że jakkolwiek prawo okresowe uległo zasadniczej odmianie, układ okresowy zachował dotychczas postać nadaną mu przez Mendelejewa.

Rozdział 18.

WĘGLOWCE: GERMAN, CYNA, OŁÓW.

197. German Ge.

Wykryty przez Winklera w roku 1885 german występuje w mineralu argirodycie, którego skład chemiczny odpowiada wzorowi $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$. German należy do grupy węglowców; rzadki ten pierwiastek posiada własności pośrednie pomiędzy własnościami krzemu i cyny. Niektóre własności germanu podane zostały w tablicy 21. Związek germanu z wodorem jest gazem o składzie chemicznym GeH_4 (porównaj SiH_4 , CH_4).

198. Cyna Sn.

Zarówno stop cyny z miedzią (brąz), jak sama cyna znane były w czasach przedhistorycznych. Świadczą o tym liczne wykopaliska (misy, kubki cynowe). W wieku XVII rozpowszechnia się użycie żelaznej, cynowanej blachy.

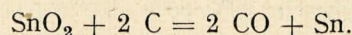
Głównym minerałem cyny jest jej tlenek, zwany kasyterytem SnO_2 . Powstaje on wraz z innymi minerałami, zawierającymi bor, fluor i lit, w szczelinach skał granitowych z gazów, wydobywających się z głębi ziemi. Najważniejsze są złoża malajskie, gdzie jednak kasyteryt nie znajduje się już w skale pierwotnej, lecz na tzw. złożu wtórnym, w piaskach cynowych, skąd bywa wydobywany przez przemysł.

Mniejsze znaczenie od kasyterytu ma siarczek miedzi, żelaza i cyny, zwany stanninem.

Ogólna ilość cyny w skorupie ziemskiej wyraża się w tysięcznych częściach ‰.

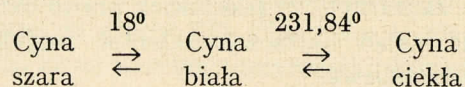
Polska nie posiada kopalni kruszcu cynowego.

Cynę metaliczną otrzymuje się przez odtlenienie dwutlenku cyny. Jako środek redukujący służy tu węgiel.



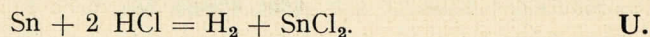
Cyna jest białym metalem o dużym połysku. Ciężar właściwy cyny wynosi 7,28. Cyna topi się w stosunkowo niskiej temperaturze (232°).

Wytopiony w laski metal wydaje, gdy laskę zginamy, charakterystyczny chrzęst. Świadczy to o jego krystalicznej budowie. Cyna tworzy kilka alotropowych odmian, trwałych w różnych dziedzinach temperatur.



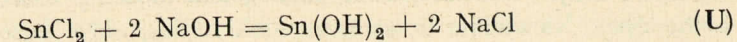
W niskich temperaturach przejście cyny białej w szarą zachodzi stosunkowo szybko. Zjawisko to znane jest pod nazwą trądu cynowego. Biały metal rozsypuje się przy tym na szary proszek.

Rozwalcowana na cienką folię cyna służy do opakowywania czekolady, sera i innych produktów. Metal to nieszkodliwy dla zdrowia, nie ulegający rozpuszczającemu działaniu wody ani słabych kwasów, przeto używany do pobielania miedzianych rondli, kotłów, alembików. Odporność cyny na wpływy atmosferyczne tłumaczy nam zastosowanie cynowanej blachy do krycia dachów i wyrobu naczyń (główne zastosowanie cyny). Stop cyny z ołowiem znany jest jako lut. Z miedzią cyna tworzy cenny brąz. Cyna rozpuszczając się w kwasie solnym, również poddana działaniu gazowego chlorowodoru, tworzy chlorek cynawy SnCl_2

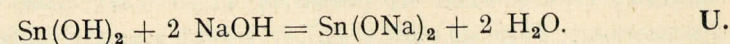


Chlorek cynawy (w kryształach $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) dzięki łatwości, z jaką przechodzi w chlorek cynowy SnCl_4 , używany bywa jako środek redukujący (U) (np. w farbiarstwie).

Z roztworu chlorku cynawego silne zasady strącają wodorotlenek cynawy



rozpuszczalny w nadmiarze zasady (porównaj sole glinu)



Związek Na_2SnO_2 nazywamy cyninem sodowym. Wodorotlenek cynawy rozpuszcza się również w kwasach; powstają wtedy sole cynawe.

Z kwasem azotowym cyna tworzy nierozpuszczalny w wodzie kwas cynowy H_2SnO_3 . W zasadach kwas cynowy rozpuszcza się i powstają cyniany; cynianu sodowego $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ używa się w farbiarstwie jako zaprawy.

199. Ołów Pb.

Ołów znany był ludom starożytnym od niepamiętnych czasów. Już Rzymianie stosowali ołów do wyrobu przewodów wodnych.

W przyrodzie ołów bardzo rzadko występuje w stanie rodzimym (jako pierwiastek), natomiast głównym jego minerałem jest galena, o której już była mowa powyżej (§ 94). Złoża galeny wraz z towarzyszącą jej blendą cynkową powstają zwykle z gorących roztworów wodnych, wydobywających się z głębi ziemi; złoża te wypełniają szczeliny skalne, tworząc tzw. żyły kruszcowe. W innych przypadkach, do których zaliczamy i polskie złoża okręgu śląsko-olkuskiego, minerały kruszcowe wydzielają się w skałach wapiennych również z roztworów gorących, przy czym wapień zostaje stopniowo rozpuszczony. Oprócz galeny znane są i inne minerały ołowiu, jak siarczan, zw. anglezytem (§ 102), węglan — cerusyt (§ 107) i inne powstałe z galeny.

Ilości ołowiu w skorupie ziemskiej wynoszą tysięczne części procentu.

Prawie cała ilość znajdującego się na rynku ołowiu otrzymywana jest z galeny. Stany Zjednoczone posiadają najbogatsze złoża galeny, po nich idą Hiszpania, Niemcy. Polska wydobyla w r. 1935 6000 ton galeny.

Otrzymywanie ołowiu z galeny polega na skombinowaniu ze sobą dwóch chemicznych procesów. Pierwszy proces to utlenianie części siarczku tlenem powietrza; powstają przy tym tlenki PbO i SO_2 , również siarczan PbSO_4 .

Drugi proces to utlenianie pozostałego siarczku tlenem pobieranym przezeń od powstałych już tlenku i siarczanu ołowiu. Jako produkty ostateczne otrzymuje się dwutlenek siarki i metaliczny ołów.

Ołów jest niebieskawo-szarym metalem na tyle miękkim, iż daje się łatwo krajać nożem. Nawet paznogciem możemy robić na nim głębokie rysy. Niewielkie ilości domieszek czynią ołów dużo twardszym. Zbyt mała ciągliwość ołowiu uniemożliwia wyrób zeń drutów. Ciężar właściwy ołowiu waha się pomiędzy 11,25 (lany ołów) a 11,4 g/cm³ (prasowany). Topi się ołów w 327,4°. Powoli stygnąc, bądź też wydzielając się z roztworu swych soli, tworzy on ośmiościenne kryształy. Zanurzając paleczkę cynkową w roztworze soli ołowiawej otrzymujemy na zanurzonej końcu paleczki „drzewko” pierzasto ułożonych kryształów metalicznego ołowiu (dośw. 61). Drzewko to nazywano dawniej drzewkiem Saturna. Alchemicy nazywali ołów Saturnem. Nadawali oni każdemu z siedmiu metali symbol jednego z ciał układu słonecznego (złoto — słońce, srebro — księżyc, miedź — Wenus, żelazo — Mars, rtęć — Merkury, cyna — Jowisz, ołów — Saturn).

Połysk świeżo skrajanej powierzchni ołowiu na powietrzu powoli ginie. Świadczy to o chemicznych zmianach, którym podlega ołów na powietrzu.

Ołów łatwo roztwarza się w kwasie azotowym, dość łatwo w octowym, natomiast rozcieńczone kwasy solny i siarkowy nie wywierają głębszego działania, albowiem warstwa wytworzonej w pierwszej chwili soli (chlorku, siarczanu), źle rozpuszczalnej w wodzie chroni metal od dalszej reakcji. Rozpuszczające działanie kwasu octowego i innych kwasów organicznych, w związku z trującymi własnościami związków ołowiu, każe zwracać jak najpilniejszą uwagę na czystość cyny używanej do wyrobu folii, puszek i naczyń. Domieszka minimalnych ilości ołowiu jest już wysoce szkodliwa dla zdrowia.

Woda czysta działa chemicznie na ołów, przy tym powstaje wodorotlenek ołowiu Pb(OH)₂, słabo rozpuszczalny w wodzie (przy wstrząsaniu świeżo odkrajanych kawałków ołowiu z destylowaną i świeżo wygotowaną wodą, nie zawierającą CO₂, woda z lekka mętnieje). Natomiast woda zawierająca kwas węglowy i jego sole, zatem woda większości rzek i źródeł, szybko pokrywa powierzchnię ołowiu warstwą nierozpuszczalnych węglanów, nie pobiera zatem szkodliwych jonów ołowiu. Rozpuszczalność ołowiu w wodzie czystej wynosi 140 mg ołowiu na litr (pod postacią Pb(OH)₂), w zwykłej zaledwie 14 mg.

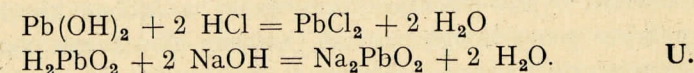
Duże ilości ołowiu zużywane są do wyrobu rur wodociągowych i gazowych, komór reakcyjnych stosowanych w fabrykach kwasu siarkowego (§ 98), do wyrobu kul, śrutu, plomb do worków, wreszcie do fabrykacji akumulatorów. Ołów używany jest do licznych stopów, np. do stopu czcionkowego (§ 153) i łatwotopliwych aliaży (stop Wooda i inne).

200. Związki ołowiu.

W związkach swych ołów występuje już to jako pierwiastek dwuwartościowy, bądź jako pierwiastek czterwartościowy. Związki ołowiu dwuwartościowego nazywamy związkami ołowiawymi, czterwartościowego — ołowiowymi.

Tlenek ołowiawy PbO otrzymuje się przez utlenienie ołowiu tlenem powietrza. W temperaturach niezbyt wysokich otrzymujemy żółtawą substancję, zwaną masykotem, ta zaś przechodzi samorzutnie w czerwoną odmianę tlenku ołowiawego, zwaną glejtą.

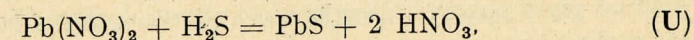
Woda przemienia tlenek ołowiawy na wodorotlenek Pb(OH)₂, źle rozpuszczalny. Wodorotlenek ołowiawy powstaje również, gdy działamy alkaliem na sole ołowiawe. Rozpuszcza się on w kwasach i w zasadach, w pierwszym przypadku powstają sole ołowiawe, w drugim sole alkaliczne kwasu ołowiawego, czyli ołowiny.



Wodorotlenek ołowiawy, podobnie jak cynawy lub glinowy, zachowuje się względem kwasów jako słaba zasada Pb(OH)₂, względem zasad jako słaby kwas H₂PbO₂. Przypominamy, iż pierwiastki i tlenki, których wodorotlenki posiadają chwiejny charakter chemiczny (zasada — kwas) noszą nazwę pierwiastków amfoterycznych (§§ 153, 158). Pod względem chemicznym pierwiastki te mogą być równie dobrze uważane za niemetały jak i za metale.

Z soli ołowiawych największe znaczenie techniczne posiada zasadowy węglan ołowiawy, znany jako „biel ołowiowa”, cenna farba biała. Wzór tego węglanu = 2 PbCO₃ · Pb(OH)₂.

Siarczek ołowiu, otrzymywany z reakcji wymiany w roztworze pomiędzy solą ołowiawą a siarkowodorem, np.



jest odmianą bezpostaciową siarczku ołowiu. Krystaliczna odmiana tego związku występuje w przyrodzie jako błyszcz ołowiawy albo galena.

Gdy w roztworze alkalicznym działać będziemy utleniającymi środkami na zawiesinę tlenku ołowiawego, wywołujemy jego przemianę na ciemnobrunatny dwutlenek PbO₂. Dwutlenek ołowiu posiada energiczne własności utleniające. Skierowując (pod wyciągiem) strumień siarkowodoru na suchy dwutlenek ołowiu w proszku, wywołujemy samozapalenie się tego gazu. N.

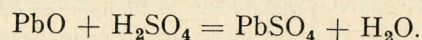
Dwutlenek ołowiu jest tak samo jak tlenek tlenkiem amfoterycznym, jednak zaznaczają się w nim znacznie silniej niż w tlenku ołowiatym własności kwasowe; jego wodorotlenki H_2PbO_3 i H_4PbO_4 , kwasy ołowiowe, tworzą z zasadami sole, zwane ołowianami.

Poza tlenkami PbO i PbO_2 znany jest pod nazwą minii związek Pb_3O_4 . Jest to czerwony proszek używany w dużych ilościach jako farba bardzo odpowiednia do malowania przedmiotów żelaznych, dobrze chroniąca je od rdzy. Związek Pb_3O_4 rozumiemy jako połączenie tlenku ołowiatowego z ołowiowym: $2 PbO \cdot PbO_2$.

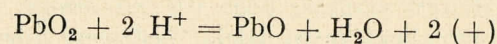
Ołów i dwutlenek ołowiu mają duże zastosowanie w fabrykacji akumulatorów.

201. Akumulator ołowiany.

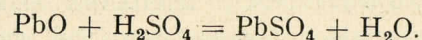
Akumulator ołowiany robi się w następujący sposób. Dwie płyty ołowiane o powierzchni uformowanej w drobne kwadratowe gniazda, pokryte w swych wgłębieniach tlenkiem ołowiatym, zanurzamy w dwudziestoprocentowym wodnym roztworze kwasu siarkowego. Po pewnym czasie cały tlenek ołowiaty przemienia się w siarczan ołowiaty:



Gniazda są teraz wypełnione siarczanem ołowiatym, kwas zaś nasycił się tą mało rozpuszczalną solą. Poddajemy roztwór elektrolizie. Na katodzie wydziela się ołów, na anodzie dwutlenek ołowiu. Gdy siarczan ołowiu wyczerpie się całkowicie, a płyty pokryją się jedna ołowiem, druga dwutlenkiem ołowiu, akumulator jest naładowany, to znaczy, że zestawienie: $Pb|H_2SO_4|PbO_2$ możemy traktować jako ogniwo elektryczne; posiada ono pewien zapas energii chemicznej, zdolnej do przemiany ponownie w elektryczną, gdy tylko bieguny akumulatora połączymy przewodnikiem. Wtedy w obwodzie zewnętrznym biegnie prąd od płyty pokrytej dwutlenkiem ołowiu do płyty pokrytej ołowiem, zaś w obwodzie wewnętrznym, czyli w roztworze, od ołowiu do dwutlenku ołowiu. Zjawisko to tłumaczymy sobie w ten sposób, że z chwilą zamknięcia obwodu jony wodorowe zaczynają reagować z dwutlenkiem ołowiu

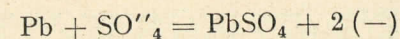


i w miarę tworzenia się tlenku PbO :



Ubytek jonów wodorowych w otoczeniu elektrody pokrywają nowe jony H^+ , które wędrując w kierunku od Pb do PbO_2 przenoszą część

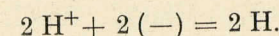
elektryczności we wspomnianym kierunku. Tymczasem jony siarczanowe reagują z ołowiem



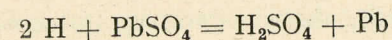
a wędrując w kierunku od PbO_2 do Pb , zatem w kierunku przeciwnym kierunkowi, w jakim dążą jony wodorowe, przenoszą ładunki ujemne, co zresztą równoznaczne jest z przeniesieniem odpowiedniej ilości elektryczności dodatniej w tym samym kierunku, co jony H^+ . Nieustanne zubożnianie się ładunków (+) i (-) wyraża się jako prąd w obwodzie zewnętrznym.

Przez cały czas wyładowywania akumulatora woltomierz włączony w obwód zewnętrzny powinien wskazywać napięcie powyżej 2 woltów. Pod koniec pracy napięcie między elektrodami zaczyna opadać.

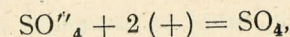
Gdy różnica potencjału na końcówkach akumulatora spadnie do 1,9 wolta, musimy, nie zwlekając, przystąpić do ładowania ogniwa. Łączymy płytę pokrytą PbO_2 z dodatnim biegunem a płytę ołowianą z ujemnym biegunem źródła prądu. Na obu płytach nagromadziła się spora ilość siarczanu ołowiatowego. Z chwilą włączenia ogniwa w obwód prądu jony wodorowe poczynają wędrować ku katodzie. Tu oddają one ładunek



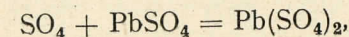
Zamiast jednak wodoru wydziela się ołów:



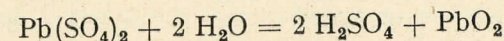
Tymczasem jony siarczanowe wędrują ku anodzie i oddają jej swój ładunek ujemny:



Powstaje najprawdopodobniej siarczan ołowiaty



który reaguje z wodą



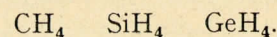
Podczas ładowania wzrasta stężenie kwasu siarkowego, a na płytach gromadzą się: ołów na jednej i dwutlenek ołowiu na drugiej. Odbywa się to kosztem siarczanu ołowiatowego i wody.

202. Zestawienie pierwiastków grupy węgla.

Pierwiastki należące do grupy węglowców jaskrawo ilustrują stopniową zmianę własności chemicznych i fizycznych, w miarę jak przechodzimy od pierwiastka o niższym do pierwiastka o wyższym ciężarze atomowym.

Pierwsze dwa pierwiastki, węgiel i krzem, należą pod względem własności chemicznych do typowych niemetalu. Pozostałe trzy są to pierwiastki amfoteryczne, przy tym fizyczne własności każą zaliczyć ołów i cynę do metali; german stanowi przejście pomiędzy niemetalami a metalami.

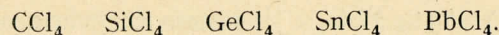
Węgiel, krzem i german w połączeniach z wodorem występują jako pierwiastki czterowartościowe.



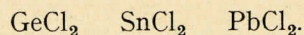
Wodorki cyny i ołowiu nie są znane.

Węgiel odznacza się wśród innych węglowców, również wśród innych pierwiastków, osobliwą zdolnością do łączenia atomów swych w długie łańcuchy.

Z chlorem węglowce tworzą połączenia typu czterochloru węgla



Dwa ostatnie połączenia, a zwłaszcza PbCl_4 , są to związki nietrwałe. German, cyna i węgiel tworzą również chlorki



Chlorek germanu dwuwartościowego łatwo rozkłada się pod wpływem wody, przeciwnie, chlorek ołowiu jest trwały w roztworze wodnym. Chlorek cynawy zajmuje pod tym względem miejsce pośrednie.

Dwutlenki wszystkich pięciu pierwiastków grają rolę bezwodników kwasowych. Odpowiednie kwasy są kwasami słabymi.

Z wyjątkiem krzemu wszystkie pierwiastki tworzą tlenki typu CO



GeO również SnO i PbO są to tlenki amfoteryczne o charakterze zasadowym względem mocnych kwasów, słabokwasowym względem mocnych zasad.

Niżej zestawione są niektóre fizyczne własności pierwiastków grupy węgla.

Tablica 22. Fizyczne własności węglowców.

	ciężar atomowy	objętość atom.	temp. topn.	temp. wrzenia
węgiel	12,01	5,314	ok. 3500°	
krzem	28,06	11,991	ok. 1500	
german. . . .	72,60	13,444	958,5	
cyna	118,70	16,305	231,84	ok. 2300°
ołów	207,21	18,272	327,43	1740

Rozdział 19.

OGÓLNE WŁASNOŚCI I PODZIAŁ METALI

203. Poznajemy metale po następujących cechach fizycznych:

kowalność
ciągłość
połysk
zdolność przewodzenia ciepła
zdolność przewodzenia elektryczności.

Najlepiej przewodzą elektryczność srebro, miedź i glin.

Pod względem chemicznym metale są to pierwiastki zdolne do tworzenia prostych kationów.

Tlenki ich tworzą:

z wodą zasady (metale typowe), z kwasami sole.

Rozróżniamy metale lekkie o gęstości mniejszej od pięciu i ciężkie, których gęstość jest większa od pięciu (patrz rozdz. 2 § 21).

Do pierwszych należą potasowce, wapniowce, magnez, glin. Gęstość najlżejszego z tych metali, litu wynosi 0,534 (około 2 razy lżejszy od wody), najcięższego zaś, baru równa się 3,7.

Poznaliśmy już trzy przypadki, gdzie w rodzinie zachodzi stopniowa zmiana charakteru chemicznego, w miarę jak przechodzimy od pierwiastka o małym ciężarze atomowym do pierwiastka o dużym ciężarze atomowym. Oto bor jest niemetalem, glin i idące po nim trzy pierwiastki: skand, itr i lantan są metalami. W rodzinie azotowców po typowych niemetalach: azocie i fosforze idą cięższe (ciężarem atomowym) arsen, antymon i bizmut; te zaś pierwiastki stoją na pograniczu pomiędzy niemetalami a metalami. W rodzinie węglowców mamy niemetały: węgiel i krzem, dalej pierwiastek o charakterze przejściowym — german, wreszcie cynę i ołów, dwa pierwiastki o własnościach wyraźnie już metalicznych.

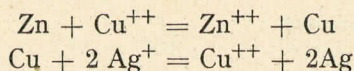
Rozpatrując układ okresowy wzmiankowaliśmy o pierwiastkach, które w wielkich okresach układu grają rolę pierwiastków uzupełniających (§ 193).

Wszystkie pierwiastki tej kategorii należą do metali ciężkich.

204. Szereg elektrochemiczny metali.

W rozdziale 11 (§ 118) poznaliśmy kilka przykładów reakcji, zachodzącej pomiędzy metalem a solą innego metalu. Zachodziło tu wytrącenie metalu, którego jony mieliśmy początkowo w roztworze soli.

Wiemy już, że cynk ruguje miedź z roztworów jej soli, miedź zaś wypiera srebro.



Możemy ułożyć metale w takiej kolejności, iżby każdy metal rugował inny, idący po nim w szeregu. Bierzymy przy tym roztwory soli o równoważnym stężeniu, mianowicie 1-normalne.

Szereg taki nosi nazwę elektrochemicznego szeregu metali albo szeregu napięciowego.

Tablica 23. Szereg napięciowy metali.

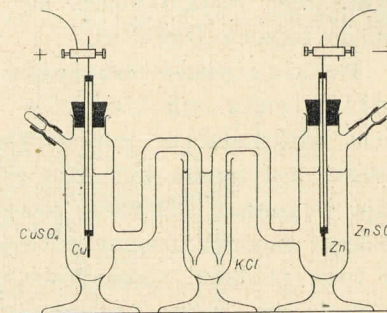
cez	chrom	antymon	rod
rubid	mangan	bismut	osm
potas	cynk	arsen	
sód	kadm	miedź	
lit	żelazo	rtęć	
bar	kobalt	srebro	
stront	nikiel	pallad	
wapń	cyna	platyna	
magnez	olów	złoto	
glin	wodór	iryd	

Na początku szeregu idą metale lekkie. Potasowce a po nich wapniowce najłatwiej przechodzą ze stanu metalicznego w stan jonowy. Czy nią to już pod wpływem wody w temperaturze pokojowej. Magnez i glin reagują z wodą wrzącą. Reakcji metali z wodą towarzyszy wydzielanie się wodoru. Poczynając od chromu reakcja z wodą biegnie coraz wolniej. Wszystkie metale do ołowiu włącznie rugują wodór z kwasów. Metale idące w szeregu po wodorze nie rugują wodoru z kwasów. Po palladzie idą metale szlachetne, które rozpuszczają się jedynie w wodzie królewskiej (złoto tuż po platynie). Na końcu szeregu stoi osm.

Szereg rozpoczynają lekkie, typowe metale, wybitnie czynne chemicznie. Jasną jest rzeczą, że metale te nie mogą występować w przyrodzie w stanie wolnym, lecz jedynie w związkach. Tlenki tych metali są to związki wybitnie egzotermiczne, nie dające się rozłożyć przez zwykłe ogrzewanie, bardzo trwałe. Dopiero żelazo należy do pierwiastków znanych w przyrodzie w stanie nie związanym (meteoryty zawierają żelazo wolne). Metale idące po żelazie, do rtęci

włącznie, częściej występują jako związki niż jako metale rodzime. Złoto i idące po złocie platynowce występują w przyrodzie w stanie rodzimym.

Doświadczenie 97. Zanurzamy płytkę cynkową w normalnym roztworze siarczanu cynku, płytkę miedzianą w takimże roztworze siarczanu miedzi. Roztwory łączymy przy pomocy normalnego roztworu chlorku potasu w żelu agar-agaru (rys. 139). Obie płytki łączymy przewodnikiem. Umieszczony w obwodzie czuły galwanoskop wskazuje prąd. Różnica napięć na elektrodach wynosi około 1,1 wolta.



Rys. 139. Ogniwo Daniella.

Podobny układ, samorzutnie dostarczający prądu elektrycznego, nazywamy ogniwem elektrycznym; w przytoczonym tutaj przypadku mamy do czynienia z ogniwem zwanym Daniella. Opisany wyżej akumulator ołowiany jest również ogniwem. Różnice potencjałów na elektrodach nazywamy siłą elektrobodźczą ogniwa. Tłumaczymy ją sobie w ogniwie Daniella procesem rozpuszczania się cynku i wydzielania się miedzi z roztworu (porównaj dośw. 61, § 118).

Przechodząc do roztworu atomy cynku ładują się dodatnio. Odbierają one ładunki dodatnie elektrodzie cynkowej, a tym samym ładują płytkę cynkową ujemnie. Przeciwnie, jony miedzi wydzielają się z roztworu tracąc swój ładunek dodatni na rzecz płytki miedzianej. Dopóki obwód nie jest zamknięty, pomiędzy jonami w roztworze a atomami na powierzchni metalu ustala się bardzo szybko równowaga. Naładowana ujemnie elektroda cynkowa zaczyna przyciągać jony cynku przeszkadzając im w ich przechodzeniu do roztworu, naładowana dodatnio płytką miedzianą zaczyna odpychać jony miedzi, przeciwnie stawiając się ich wydzielaniu się w stanie atomów na powierzchni płytki.

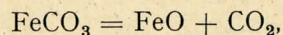
Wystarczy zamknąć obwód, aby ten stan równowagi naruszyć. Rozpoczyna się przesuwanie, zubożnianie ładunków w przewodniku i wędrówka jonów w roztworze. W obwodzie płynie prąd. Natężenie prądu zależy od czynnej, to znaczy zanurzonej powierzchni płytek. Napięcie nie zależy od powierzchni płyt, natomiast zależy od stężenia roztworów.

Zastępując miedź i cynk innymi metalami i zanurzając te metale w roztworach ich własnych soli o stężeniu normalnym, otrzymujemy dla każdej pary metali inną różnicę potencjałów. Siła elektrobodźcza otrzymanego w każdym przypadku ogniwa jest tym większa, im odleglejsze są od siebie oba metale w szeregu elektrochemicznym.

205. Metalurgia metali ciężkich.

Technicznie otrzymujemy metale lekkie jedynie sposobem elektrolizy ich stopionych związków: w przypadku sodu i potasu — wodorotlenków, w przypadku wapnia i magnezu — chlorków. Co do glinu, to pomyślnie rozwiązanie zagadnienia elektrolitycznego otrzymywania tego metalu oparło się, jak pamiętamy, na doborze odpowiedniego topnika (kriolitu).

Metale ciężkie otrzymujemy na skalę techniczną stosując metodę odtlenienia ich tlenków; przy tym najczęściej używanym środkiem odtleniającym jest węgiel w wysokiej temperaturze (redukcja arsenu, antymonu, bizmutu, cyny). W przypadku, gdy metal występuje w postaci siarczku, pierwszym zabiegiem metalurgicznym jest spalenie siarczku, drugim redukcja otrzymanego tlenku (porównaj ołów). W tych rzadkich stosunkowo przypadkach, gdy mamy do czynienia z węglanem, rozpoczynamy od termicznego rozkładu węglanu, np.



po czym stosujemy redukcję tlenku. W metalurgii żelaza, głównym środkiem redukującym jest obok węgla tlenek węgla (CO).

Wodór, a także niektóre metale bywają używane do redukcji tlenków innych metali. Nadają się tu metale o wysokim cieple spalania: glin (§ 158), magnez (§ 113), potasowce (§ 157).

O ilości otrzymywanych rocznie metali a pośrednio o ich zużyciu poucza następująca tablica.

Tablica 24. Produkcja światowa niektórych metali w latach 1913, 1927—1934.

Artykuły	jednostka	1913	1927	1928	1929	1930	1931	1932	1933	1934
Ruda żel.	mil. t.		173	176	202	182	119	76	91	119
Surow. żel.	„	79	87	89	99	80	56	40	49	63
Stal	„	77	102	110	121	95	70	51	68	82
Cynk	tys. t.	976	1307	1401	1452	1394	995	782	989	1178
Miedź	„	1030	1519	1707	1910	1589	1384	935	1043	1280
Ołów	„	1194	1771	1762	1825	1699	1413	1176	1173	1330
Cyna	„	133	164	185	190	179	152	105	106	122
Glin	„	63	210	240	273	265	217	153	141	169
Złoto	tys. k.	808	591	600	609	642	683	745	788	846
Srebro	„	6964	7928	8039	8243	7732	6023	5176	5189	5786

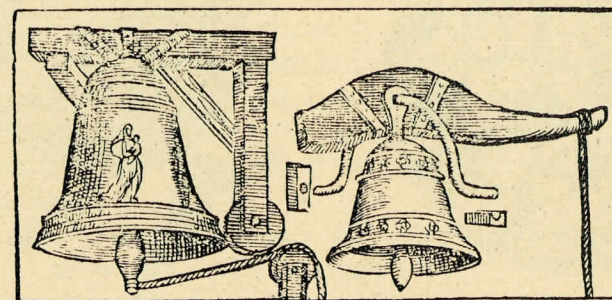
206. Stopy.

Metale użytkowe rzadko tylko stosowane bywają w stanie czystym. Czystej miedzi, bez domieszek, używamy do przewodów elektrycznych, czystej rtęci do napełniania przyrządów, jak termometry, barometry i inne, czystych glinu i cynku do powlekania innych metali, względnie

stopów metalicznych celem ich ochrony przed niszczącymi wpływami zewnętrznymi.

Chemiczy i metalurgowie nauczyli się mieszać i stapiać ze sobą metale w różnych proporcjach uzyskując w ten sposób materiał najbardziej odpowiedni do tego lub innego użytku.

Rozważanej w poszczególnym przypadku własności stopu nie możemy określić jako średniej z odpowiednich własności jego składników.



Rysunek zapożyczony z książki „Pirotechnia“ Vannuccio Biringuccio (r. 1558).

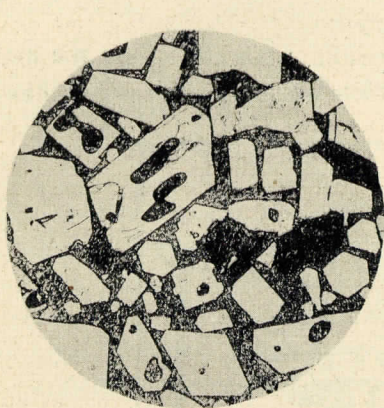
Stop 70 części miedzi i 30 cyny nie jest czerwony, jakbyśmy mogli tego oczekiwać, lecz zupełnie biały. Stop 75 części złota i 25 części srebra jest całkowicie odporny na działanie kwasu azotowego, a moglibyśmy przypuszczać, że obecność złota osłabi działanie kwasu azotowego na srebro, ale go nie zniesie. Drobne nawet domieszki obce mogą całkowicie zmienić własności jakiegoś metalu. Jedna tysięczna część antymonu dodana do miedzi czyni z najlepszej miedzi najgorszą, jaką sobie możemy wyobrazić. Drobna ilość arsenu dodana do ołowiu przy fabrykacji śrutu znakomicie zwiększa twardość śrucin.

Podobnie temperatura topnienia stopu nie jest średnią z temperatur topnienia składników. Stop Wooda (1 część cyny, 2 ołowiu, 1 kadmu i 4 bizmutu) topi się w temperaturze 60,5°. Temperatura ta jest znacznie niższa od temperatury topnienia każdego ze składników stopu (cyna 232°, ołów 327,4°, bizmut 271°, kadm 320,9°) wziętego z osobna. Pod tym względem stopy podobne są do roztworów.

Roztwór lub stop, w którym stosunek ilościowy składników został tak dobrany, iż całość krzepnie w najniższej i przez cały czas procesu krzepnięcia stałej temperaturze mieszaniny, nosi nazwę mieszaniny eutektycznej albo krótko eutektyki.

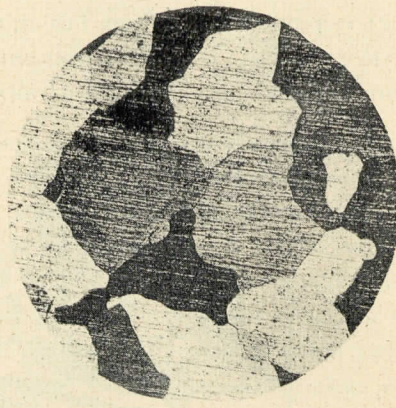
Zależność własności stopu od rodzaju i ilości użytych doń metali, jakkolwiek nie tak prosta, jak moglibyśmy się na pierwszy rzut oka spodziewać, jednak oczywiście istnieje. Ponadto na własności stopu duży

wpływ wywiera sposób, w jaki płynna masa stopu została doprowadzona do stanu skrzepnięcia, i dalej do normalnej temperatury otoczenia. Gra tu rolę szybkość z jaką płynny metal skrzepł i został ostudzo-



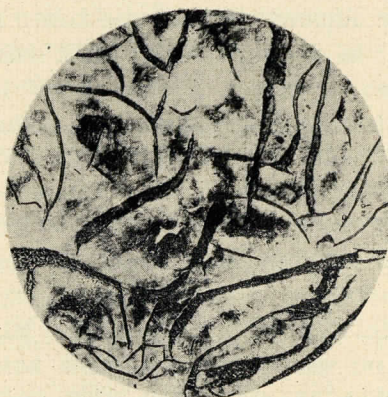
Rys. 140.

Powiększony 100 razy wytrawiony szlif cynku twardego. Widoczne są na tle cynku jasne kryształy związku FeZn_{10} .



Rys. 141.

Powiększony 100 razy wytrawiony szlif mosiądzu. Widoczne są oddzielne kryształy stałego roztworu cynku w miedzi, ciemne i jasne, zależnie od orientacji osi kryształu w przestrzeni.



Rys. 142.

Powiększony 250 razy wytrawiony szlif żeliwa szarego. Widoczne są płatki drobnokrystalicznego grafitu w stopie żelaza z węglem. W stopie zauważamy drobne kryształki Fe i Fe_3C .

ny. Wymienione trzy czynniki: skład jakościowy, skład ilościowy i sposób studzenia wpływają na wewnętrzną strukturę stopu a przez to na jego własności zarówno fizyczne, jak chemiczne. Poza tym wpływa

tu obróbka plastyczna (kucie, walcowanie, wyciąganie itp.) i termiczna (wyżarzanie, hartowanie itp.).

W gotowym stopie możemy mieć do czynienia bądź z prawdziwymi związkami dwóch metali (lub też metalu i niemetalu) ze sobą, bądź z zastygłym, stałym, jednolitym roztworem metali, w którym nie podobna odróżnić części składowych, bądź wreszcie (a jest to najczęstszy przypadek) z subtelną mieszaniną kryształów dwóch lub więcej rodzajów. Jako przykłady związków metalicznych można przytoczyć połączenia CuAl_2 , FeZn_{10} . Zwykle ziarna tych związków tkwią w zastygłej masie stopu metalu wziętego w nadmiarze (patrz rys. 140). Jako przykład stopu zastygającego w kryształy mieszane przytoczymy stop miedzi i cynku (rys. 141). Żeliwo (surowiec szary) może służyć jako przykład trzeciego rodzaju stopów; tu węgiel i stop żelaza z węglem krystalizują się oddzielnie (rys. 142).

Poszczególne stopy zwykliśmy rozpatrywać w niniejszej książce każdy przy tym metalu, który w stopie stanowi składnik główny lub najbardziej istotny. Tu zestawimy pospolitsze stopy z uwzględnieniem ich przybliżonego składu jakościowego i ilościowego.

Tablica 25. Stopy.

Nazwa	Najczęściej stosowany skład
Stopy miedzi:	
Mosiądz	Cu 67, Zn 33
Brąz	Cu 70—90, Zn 1—25, Sn 1—18
Brąz manganowy	jak wyżej z dodatkiem manganu
Brąz glinowy (brązal)	Cu 90—95, Al 5—10
Stopy glinu i manganu:	
Duralumin (dural)	Al 96, Mg 0,5, Cu 4, Mn 0,25—1,0
Magnal	Al 90, Mg 2—10, drobne ilości różnych innych metali
Stopy ołowiu i cyny:	
Stop czcionkowy	Pb 75, Sn 5, Sb 20
Britania	Sn 93,3, Sb 4,7, Cu 2
Lut	Pb 50, Sn 50
Stopy niklu:	
Stop monetarny	Cu 75, Ni 25
Nowe srebro	Cu 60, Ni 15, Zn 25
Monel	Ni 68, Cu 28, Fe 2, Mn 2
Nikielin	Cu 54, Ni 26, Zn 20
Konstantan	Cu 60, Ni 40
Stopy metali szlachetnych:	
Lut srebrny	Ag 72, Cu 28
Złoto mennicze	Au 90, Cu 10
Łatwotopliwe stopy:	
Stop Wood'a	Pb 26,7, Sn 13,3, Bi 50, Cd 10
Stopy kwasoodporne:	
stelit	Co 50, Cr 30, W 15 (Fe, C, Mn, Si) 5
żelazokrzem	Fe, Si
stal krzemowa	Fe, Cr, Ni, C

207. Uzupełniające pierwiastki okresów dużych.

Mówiąc o układzie okresowym zaznaczyliśmy konieczność rozdzielania, począwszy od okresu czwartego (pierwszy wielki okres), każdej grupy układu Mendelejewa na dwie kolumny.

Umieszczając obok siebie w jednej grupie dwie rodziny pierwiastków, pierwiastki jednej rodziny uważamy za typowe, drugiej za uzupełniające.

W okresie czwartym do typowych pierwiastków zaliczyć powinniśmy pierwsze trzy i pięć ostatnich pierwiastków.

Pomiędzy skandem a germanem mieści się 10 pierwiastków uzupełniających. W przytoczonym niżej uszeregowaniu odznaczamy je pochylonymi czcionkami.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni
	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr

Podobnie w okresie piątym pomiędzy itrem a cyną znalazło miejsce 10 pierwiastków.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ma	Ru Rh Pd
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe

W okresie szóstym mamy dwie wstawki:

a) pomiędzy lantanem a ołowiem umieszczamy jak wyżej 10 pierwiastków.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
6	Cs	Ba	La(p.z.rz)	Hf	Ta	W	Re	Os Ir Pt
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	85	Rn

b) pomiędzy lantanem i hafnem znalazła miejsce plejada 14 pierwiastków ziem rzadkich

La	Ce	Pr	Nd	Il	Sm	Eu	Gd
Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf

Okres siódmy, niezupełny, odpowiada okresowi piątemu a nie szóstemu, brak tu bowiem pierwiastków analogicznych do pierwiastków ziem rzadkich. Pierwiastki typowe reprezentowane są tutaj przez rad i aktyn, uzupełniające: przez tor, protoaktyn i uran.

I	II	III	IV	V	VI	VII
87	Ra	Ac	Th	Pa	U	

Rozpatrzyliśmy dotąd szczegółowo jedynie pierwiastki typowe.

Przeciwstawiając chlorowce potasowcom, siarkowce wapniowcom, azotowce glinowcom, posunęliśmy się w kierunku malejących przeciwieństw. Moglibyśmy idąc dalej przeciwstawić sobie dwie gałęzie rozwidlonej grupy czwartej, to znaczy rodzinę tytanowców (tytan, cyrkon, hafn, tor) rodzinie

ołowiowców (german, cyna, ołów). Tu przeciwieństwo rodzin byłoby najmniej wyraźne.

Zakres niniejszej książki nie pozwala na szczegółowe rozpatrywanie wszystkich pierwiastków a nawet wszystkich rodzin. Wiadomości o tytanowcach (grupa IV), talowcach (grupa III) i wanadowcach (grupa V), jak również o chromowcach poza chromem (grupa VI) i manganowcach poza manganem (grupa VII), znajdą czytelnicy w obszernych podręcznikach Chemii nieorganicznej.¹ Odsyłamy do tych książek również tego, kogo zaciekawia pierwiastki ziem rzadkich, do których zaliczane są glinowce (skand, itr, lantan, aktyn) i lantanowce, to znaczy gromada pierwiastków począwszy od pięćdziesiątego ósmego (ceru) do siedemdziesiątego pierwszego (lutecium).

Rozdział 20.

KADMOWCE

Do rodziny kadmowców zaliczamy trzy pierwiastki: cynk, kadm i rtęć. Rodzina ta stanowi obok wapniowców podgrupę grupy drugiej. Gromadzi ona metale ciężkie. Kadmowce są pierwiastkami dwuwartościowymi. Niżej podane są ciężary atomowe i niektóre własności fizyczne kadmowców.

Tablica 26. Fizyczne własności kadmowców.

	cięż. atom.	cięż. własc.	temp. topn.	temp. wrz.	ciepło własc.
cynk	65,38	7,12	419,44	907	0,092
kadm	112,41	8,64	320,9	767	0,055
rtęć	200,61	13,55	— 38,89	357,2	0,033

Ciepło tworzenia się tlenków i chlorków kadmowców maleje wraz z wzrostem ciężaru atomowego.

208. Cynk Zn.

Rud cynkowych wcześniej zaczęto używać do wyrobu stopów z miedzią, niż wyodrębniono z tych rud sam cynk jako metal. Znajdywane tu i ówdzie w wykopaliskach przedhistorycznych cynkowe przedmioty w związku z brakiem podobnych dokumentów w znaleziskach z okresu starożytnego zdają się wskazywać na to, iż sztuka wytapiania cynku została na długi okres czasu zapomniana. Występuje ona w Indiach i Chinach w wieku XIV. Stamtąd cynk dostarczany jest do krajów europejskich do czasu, aż w wieku XVII umiejętność wytapiania cynku z rud pojawi się w Europie.

¹ Jan Zawidzki: Chemia nieorganiczna. Smith-Kendall: Chemia nieorganiczna.

Główną rudą cynku jest blenda cynkowa, czyli siarczek cynku (ZnS).

Oprócz blendy źródłem cynku jest węglan, zwany smitsonitem i krzemian, kalamin. Mieszaninę obu tych minerałów nazywamy galmanem.

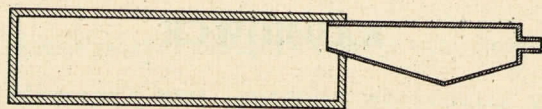
Ilości cynku w skorupie ziemskiej wynoszą tysięczne części procentu.

Produkcja cynku na ziemiach polskich wynosi około jednej dziesiątej produkcji światowej. O złożach cynkowo-olowianych była mowa w § 199.

Światowa produkcja cynku w roku 1934 wynosiła 1178 tysięcy ton.

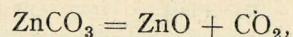
Polska	"	"	"	"	1934	"	93	"	"
--------	---	---	---	---	------	---	----	---	---

Głównym dostawcą cynku są Stany Zjednoczone Ameryki Północnej.

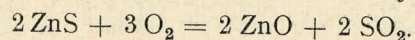


Rys. 143. Mufla szamotowa do wytapiania cynku. Mufla zakończona jest odbieralnikiem, w którym kondensuje się para metalu.

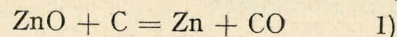
W procesie otrzymywania cynku rozróżniamy dwa etapy. Pierwszy polega na uzyskaniu tlenku cynku. ZnO powstaje bądź z rozkładu rudy, gdy mamy do czynienia z węglanem



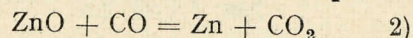
bądź ze spalania jej, gdy jako surowiec bierzemy blendę



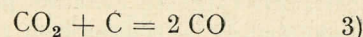
Drugi etap polega na redukcji tlenku. Prażymy pokruszone i zmielone ze sobą tlenek cynku i koks. Na początku mamy reakcję:



W dalszym biegu procesu rolę odtleniacza spełnia tlenek węgla



Ponieważ ta reakcja jest reakcją odwracalną, powinniśmy działać nadmiarem tlenku węgla, a ten powstaje, gdy mamy pod dostatkiem węgla.



Zarówno druga, jak trzecia reakcja są reakcjami endotermicznymi. Produkcja cynku jest fabrykacją kosztowną. Na jedną tonę wytopionego cynku zużywamy około 4,5 tony węgla. Gdy jako surowiec brana jest blenda, otrzymywany z jej spalania dwutlenek siarki przerabia się na kwas siarkowy (§ 96).

Temperatura pieca, w którym w szamotowych muflach redukujemy tlenek cynku, wynosi około 1030° ; jest ona wyższa od temperatury wrzenia cynku (907°). Uchodząca z mufla para cynku początkowo zestala się na ściankach odbieralnika w postaci pyłu (pył cynkowy). Po ogrzaniu odbieralnika cynk topi się i spływa do podstawionych form.

Dość kruchy w zwykłej temperaturze cynk, ogrzany do temperatury $100^\circ - 150^\circ$, daje się łatwo walcować.

Blachy cynkowej używamy do krycia dachów i do wyrobu naczyń. Cynkiem pokrywamy żelazo celem zabezpieczenia go od rdzy (blacha cynkowa). Cynk wchodzi w skład licznych stopów, jak mosiądz, brąz, nowe srebro i inne; używa się go również do odsrebrzania surowego ołowiu.

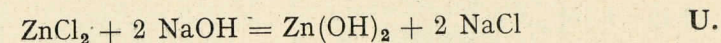
Cynk zaliczamy do metali półszlachetnych na równi z kadmem i rtęcią. Na powietrzu wilgotnym, zawierającym dwutlenek węgla, pokrywa się on warstwą zasadowego węglanu cynku. Warstwa ta ściśle przylega do cynku chroniąc metal od dalszego zużycia.

Rozcieńczone roztwory kwasów mineralnych nie działają prawie wcale na świeżą powierzchnię czystego metalu. Domieszka metalu bardziej szlachetnego od cynku, to znaczy idącego po cynku w szeregu napięciowym (tabl. 23), przyspiesza reakcję. U. Kwas siarkowy rozpuszczając cynk tworzy wodór; stężony H_2SO_4 rozpuszczając cynk w wyższych od 100° temperaturach sam się redukuje; powstaje zamiast wodoru woda i wydziela się dwutlenek siarki (§ 99). Redukcja niekiedy posuwa się tak daleko, iż z reakcji powstaje siarkowodor.

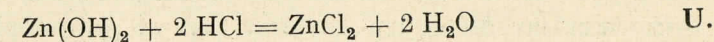
Tlenek cynku powstaje ze spalania pyłu cynkowego (spore ilości tworzą się w hutach cynkowych) i z rozkładu węglanu cynku. Ma zastosowanie jako farba (biel cynkowa) i jako część składowa maści i plastrów.

Sole cynku są trujące.

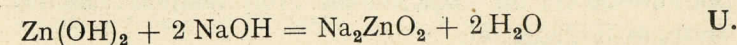
Gdy na roztwory soli cynkowych działamy alkaliem, np. wodorotlenkiem sodu, strąca się wodorotlenek cynku, np.



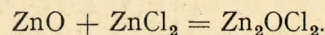
Wodorotlenek cynku posiada charakter amfoteryczny: tworzy on sole nie tylko z silnymi kwasami



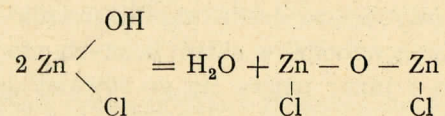
ale również z silnymi zasadami. Strącony wodorotlenek cynku rozpuszcza się w nadmiarze zasady (por. glin, cynę, ołów).



Bezwodny chlorek cynku jest solą silniej jeszcze hygroskopijną niż pięciotlenek fosforu. Wodne roztwory chlorku cynku używane są do impregnacji drzewa jako środek konserwujący. Z reakcji tlenku cynku i stężonych roztworów chlorku cynku otrzymujemy zasadowy chlorek i tlenochlorek cynku, używany jako cement w dentystyce.

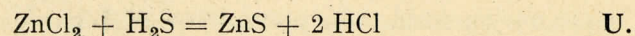


Tlenochlorek jest to odwodniony zasadowy chlorek cynku

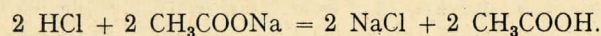


W medycynie ma zastosowanie jako środek dezynfekcyjny siarczan cynku ZnSO_4 , który na podobieństwo siarczanu magnezu lub siarczanu żelaza krystalizuje z wodnych roztworów jako siarczan siedmiowodny $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

Z roztworów soli cynku siarkowodor w obecności octanów strąca biały osad siarczku cynku



Dodając octanu sodu zastępujemy silnie zdysocjowany kwas solny octowym, który nie rozpuszcza wytrąconego siarczku



209. Kadm Cd.

Głównym źródłem kadmu jest domieszka jego siarczku CdS w blendzie cynkowej; obecnością takiej domieszki odznaczają się blendy śląskie. Galmiany polskie są stosunkowo bogatsze w kadm od innych ($0,15-1,15\%$ CdO).

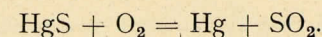
Lotniejszy od cynku (porównaj temperaturę wrzenia obu metali, tablica 26) nagromadza się w hutach cynkowych w pierwszych porcjach pyłu cynkowego. Kadm jest metalem białym, silnie błyszczącym, miękkim. Metal ten używany jest do łatwotopliwych stopów. W stopie z rtęcią służy w dentystyce do wypełniania zębów. Siarczek kadmu CdS jest używany jako farba żółta a powstaje, gdy działamy siarkowodorek na rozpuszczalne sole kadmu: chlorek (CdCl_2) lub siarczan (CdSO_4). U.

210. Rtęć Hg.

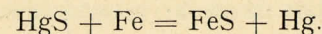
Rtęć znana była starożytnym Chińczykom i Indusom. Znalezione ją w egipskich grobach sprzed 3500 lat. Dioskorides¹ nazywa ją $\chiυ\rho\acute{o}\varsigma \delta\acute{\alpha}\gamma\upsilon\rho\omicron\varsigma$, płynnym srebrem. Nowoczesna nazwa metalu brzmi Hydrargyrum, stąd jego symbol Hg. Pliniusz² opisuje sposób sączenia rtęci przez zamsz i stwierdza, że rtęć jest trucizną. Alchemicy wierzyli, iż rtęć jest składową częścią wszystkich metali.

Rtęć spotykana jest w przyrodzie w stanie rodzimym, jako jedyny znany metal ciekły, wchodzi też w skład siarczku rtęci HgS , zwanego cynobrem. Złoża rtęciowe mają nieco inny charakter niż wspomniane dotychczas złoża minerałów cyny, ołowiu i cynku. Przeważnie są to impregnacje i wsiąki w mocno spękanych kwarcytach i piaskowcach. Liczba złożów minerałów rtęciowych na kuli ziemskiej nie jest wielka: najważniejsze złoża znajdują się w Almaden w Hiszpanii i w Idrii; ogólna ilość rtęci w skorupie ziemskiej wyraża się w dziesięciotysięcznych częściach $\%$.

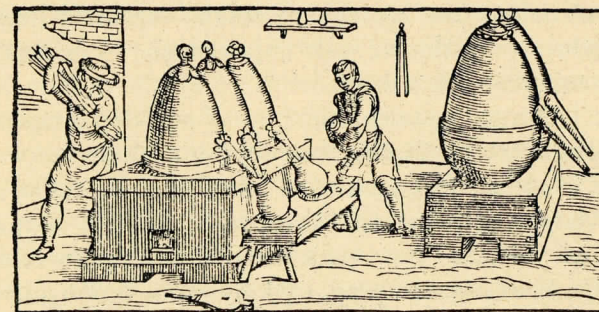
Otrzymywanie rtęci z cynobru polega na ogrzewaniu go w strumieniu powietrza; powstaje wówczas dwutlenek siarki, a przez destylację oddziela się metaliczną rtęć



Proces ten połączony jest ze znacznymi stratami rtęci. Ekonomiczniejszy sposób polega na ogrzewaniu cynobru z żelazem (lub wapnem) w retortach zamkniętych



Celem oczyszczenia surowej rtęci sącymy ją przez zamsz i destylujemy z żelaznych retort. W laboratorium otrzymujemy czystą rtęć,



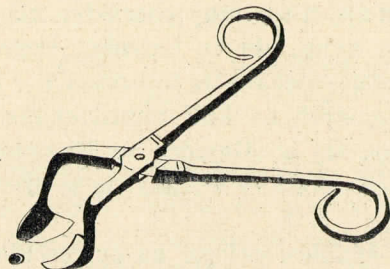
Destylacja rtęci w wieku XVI.

Rysunek zapożyczony z książki „Pirotechnia” Vannuccio Biringuccio (1558 r.).

¹ lekarz grecki z pierwszego wieku po Chrystusie.

² naturalista rzymski z I wieku po Chrystusie.

przepuszczając ją cienkimi kropelkami przez wysoką warstwę rozcieńczonego kwasu azotowego (rys. 145), który utlenia i rozpuszcza metale domieszane do rtęci (rozpuszcza przy tym trochę rtęci), i myjąc rtęć wodą. Możemy również utlenić rozpuszczone w rtęci metaliczne domieszki powietrzem, przedmuchując przez płuczkę z rtęcią uwolnione od kurzu powietrze. Chcąc otrzymać rtęć najczystsza poddajemy ją destylacji w próżni. Rtęć „brudna“, zawierająca obce metale, rozmazuje się na szkle. Czysta



Rys. 144.

rtęć nie zwilża szkła i tworzy na jego powierzchni małe kropelki. Swobodna powierzchnia ogrzewanej rtęci parując zatrzuwa powietrze parami metalu. Również w zwykłej temperaturze otwarte naczynie z rtęcią a jeszcze bardziej drobne kropelki, nagromadzone w szparach stołów laboratoryjnych i podłóg, stają się przyczyną trwałego zatrucia powietrza laboratorium wywołując u stałych pracowników próchnicę zębów i poważne cierpienia chroniczne. Dlatego to doświadczenia z rtęcią przerabiać należy na tacach i wszelkie, chociażby najdrobniejsze kropelki metalu należy zbierać jak najstaranniej (rys. 144) i wrzucać do szczelnie zamykanych naczyń.

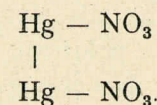
Rtęć jest jedynym metalem ciekłym w zwykłej temperaturze (cezu topi się w temperaturze 28,5°). Roztwory innych metali w rtęci noszą nazwę ortęci lub amalgamatów. Złoto, srebro, kadm, cyna, cynk, ołów i inne łatwo rozpuszczają się w rtęci. Do źle rozpuszczalnych należy platyna. Żelazo jest praktycznie nierozpuszczalne w rtęci. Rtęć znajduje zastosowanie przy wydobywaniu drobnych ilości złota z piasków złotonośnych. Posiada ona liczne zastosowania w doświadczalnej pracy fizyka (termometry, barometry, manometry, pompy próżniowe), używana jest do wyrobu lamp kwarcowych, do połączania ogniowego, do wytwarzania luster (amalgamaty srebra, cyny), pioru-



Rys. 145.

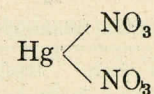
nianu rtęciowego $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ (masy zapalnej do kapsli), do wyrobu maści leczniczych, sublimatu, kalomelu.

Rtęć rozpuszcza się w kwasie azotowym i gorącym kwasie siarkowym stężonym. Kwas solny nie działa na rtęć. Jest ona odporna na działanie składników atmosfery, w czym przypomina szlachetne metale: złoto i platynę. Rozcieńczony kwas azotowy działając na rtęć tworzy azotan rtęciawy, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, związek rozpuszczalny w wodzie, którego wzór strukturalny wyobrażamy:



Przypisujemy w ten sposób rtęci wartościowość 2, równą wartościowości cynku i kadmu.

Stężony kwas azotowy działając na rtęć tworzy również rozpuszczalny w wodzie azotan rtęciowy $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$



Rozpuszczając tlenek rtęciowy w kwasie solnym, rtęć — w wodzie królewskiej, bądź wreszcie działając solą kuchenną na siarczan rtęciowy HgSO_4 , otrzymujemy nieźle rozpuszczalny w wodzie chlorek rtęciowy HgCl_2 , zwany sublimatem dlatego, iż jest solą lotną, przestała się i sublimuje w podwyższonej temperaturze. Jest on silną trucizną (dawka śmiertelna wynosi 0,2 g), używa się go jako środka dezynfekującego.

Z azotanu rtęciawego kwas solny strąca małowrozpuszczalny chlorek rtęciawy (Hg_2Cl_2) zwany kalomelem, a używany w lecnictwie jako silny środek przeczyszczający. Amoniak dodany do kalomelu przetwarza go w związek czarny. U.

Wodorotlenek sodowy wytrąca z rozpuszczalnych soli rtęciowych nie wodorotlenek, lecz tlenek rtęciowy („rtęć strącona“ Scheele'go). Tlenek ten otrzymujemy również przez prażenie azotanu rtęciowego lub samej rtęci („rtęć kalcynowana“) U.

Z rozkładu tlenku rtęciowego Priestley pierwszy otrzymał tlen (§ 11).

Działając na roztwory soli rtęciowych siarkowodorem wytrącamy siarczki rtęci HgS , czarny, bezpostaciowy. U. Siarczek ten, sublimowany z dodatkiem siarczku sodu (Na_2S), daje czerwoną, krystaliczną odmianę tegoż związku HgS , identyczną z cynobrem.

MIEDZIOWCE

211. Do miedziowców zaliczamy trzy pierwiastki: miedź, srebro i złoto. Rodzina miedziowców tworzy podgrupę grupy pierwszej. Miedziowce odróżniają się od potasowców w stopniu jeszcze większym niż kadmowce od metali ziem alkalicznych, z którymi, jak to wiemy z poprzedniego rozdziału, tworzą kadmowce wspólną grupę drugą.

Jedno tylko srebro z grupy miedziowców posiada stałą wartośćowość 1; liczba ta odpowiada położeniu pierwiastka w grupie pierwszej. Co do miedzi, to znamy dwa szeregi jej połączeń: w jednym występuje ona jako pierwiastek jednowartościowy, w drugim jako dwuwartościowy. Natomiast złoto w swoich związkach występuje jako pierwiastek bądź jedno, bądź też trójwartościowy.

Wszystkie trzy pierwiastki są metalami ciężkimi. Podajemy niżej ciężar atomowy i niektóre fizyczne własności miedziowców.

Tablica 27. Fizyczne własności miedziowców.

	cięż. atom.	cięż. własc.	temp. topn.	temp. wrz.	ciepło wł.
miedź	63,57	8,96	1083	2330	0,093
srebro	107,880	10,51	961	ok. 2100	0,056
złoto	197,2	19,3	1063	ok. 2660	0,031

Miedziowce dobrze przewodzą ciepło i elektryczność.

Ciepło tworzenia się chlorków maleje w miarę wzrostu ciężaru atomowego. Z tlenków najtrwalsze są tlenki miedzi. Tlenki srebra, również tlenki złota zaczynają się rozkładać w temperaturze względnie niskiej (poniżej 210°). Ani złoto, ani srebro nie podlega działaniu wolnego tlenu (pod ciśnieniem zwykłym). Tlenki złota i srebra powstają w procesach mokrych, to znaczy przez strącanie osadu z roztworów soli. Miedź jest metalem półszlachetnym, srebro i złoto są to metale szlachetne.

212. Miedź Cu.

W czasach przedhistorycznych po epoce kamiennej nadeszła epoka brązu, obejmująca również czasy starożytne. Symbol pierwiastka i nazwa łacińska miedzi *cuprum* pochodzi od *aes cyprium*, kruszec z Cypru, z wyspy tej (również z Iberii) sprowadzano do Rzymu miedź za czasów Pliniusza (I wiek po nar. Chr.).

Miedź występuje w przyrodzie bądź w stanie rodzimym, bądź jako składnik minerałów siarczkowych samodzielnie, lub z żelazem (główne

minerały — chalkopiryt CuFeS_2 i bornit Cu_3FeS_3). Znany jest również siarczek Cu_2S chalkozyn i tlenek Cu_2O , zwany kuprytem. W bardzo małych ilościach miedź bywa rozproszona w skałach wybuchowych, głównie w bazaltach. Podczas wietrzenia tych skał miedź nagromadza się stopniowo w coraz to niżej położonych częściach złoża. Proces ten nazywa się cementacją. Ogromne złoża miedzi rodzimej znajdują się nad Jeziorem Górnym w St. Zjednoczonych, a w Polsce niewielkie — na Wołyniu (Mydzk, Janowa Dolina) i w Miedzianej Górze pod Kielcami. Pod działaniem CO_2 wytwarzają się łatwo dwa typowe węglany miedzi: zielony malachit i ciemnoniebieski azuryt, używane do celów dekoracyjnych.

Ogólna ilość miedzi w skorupie ziemskiej wyraża się w setnych częściach ‰.

Najłatwiej otrzymuje się miedź z kuprytu Cu_2O . Poddaje się mianowicie prażeniu rudę zmieszaną z odpowiednią ilością koksu i topnika. Proces polega na odtlenieniu kuprytu. Również nie nastręcza trudności otrzymywanie miedzi z węglanów (rozkład węglanu i redukcja otrzymanego tlenku miedziowego węglem, patrz § 205) lub chalkozynu (miedź otrzymuje się tu podobnie jak cynk z blendy cynkowej). W przypadku chalkopiryty, który to minerał obok miedzi zawiera żelazo, proces wytapiania miedzi z rudy jest bardziej zawiły. Polega on na stopniowym utlenieniu rudy a po tym na jej redukcji, przy tym utleniamy rudę przedmuchując powietrze, redukujemy zaś częściowo węglem i tlenkiem węgla, częściowo niespalonymi siarczkami miedzi i żelaza (porównaj ołów). Wytwarzający się tlenek żelazawy (FeO) wiążemy z krzemionką i otrzymany w ten sposób krzemian żelaza usuwamy jako szlakę w stanie płynnym.

Produkt, miedź „czarną“ poddaje się oczyszczeniu, czyli rafinacji drogą elektrolityczną. W wannie napełnionej roztworem siarczynu miedzi (zakwaszonym kwasem siarkowym) zawieszamy płyty miedzi surowej jako anodę. Katodę stanowią płyty miedzi czystej. Podczas elektrolizy materiał anody rozpuszcza się, z domieszek obcych metali jedne przechodzą do roztworu, inne opadają jako szlam anodowy. W szlamie gromadzą się domieszki srebra i złota, na katodzie zaś osiada około 99,8‰-wa miedź.

Oczyszczonej miedzi elektrolitycznej używa się do wyrobu przewodów elektrycznych. Jak pamiętamy, drobne domieszki obcych metali znacznie obniżają przewodnictwo tego metalu. Przemysł elektrotechniczny jest głównym konsumentem miedzi.

Duża kowalność i wytrzymałość miedzi zapewnia jej liczne inne zastosowania: np. do budowy aparatów destylacyjnych i wyparnych, do

krycia budowli monumentalnych, do wyrobu gwoździ, śrub, okuć używanych w budownictwie okrętowym (żelazo w zetknięciu ze słoną wodą ulega bardzo szybko zniszczeniu), jako katalizator licznych reakcji w przemyśle chemicznym, do wytwarzania licznych stopów.

Monety srebrne i złote w różnych krajach zawierają miedź, domieszką jej czyni bowiem metal twardszym. Mosiądz jest to stop miedzi z cynkiem: zawiera cynku 1 część, miedzi 2 do 5 części. Brąz jest stopem miedzi z cynkiem i cyną: miedzi ma 70–90%, cynku 1–25%, cyny 1–18%. Nowe srebro, czyli alpaka zawiera miedź, cynk i nikiel Cu: 56–60 części, Zn 20–25, Ni 15–25 części.

Miedź w podwyższonej temperaturze łatwo podlega utlenieniu (patrz analiza powietrza, § 125, dośw. 67). Również w zwyczajnej temperaturze pokrywa się cienką warstwą tlenku, która chroni metal od dalszego działania tlenu. Miedź, wystawiona na jednoczesne działanie tlenu, wilgoci i bezwodników kwasowych (CO_2 , SO_2), pokrywa się zieloną warstwą zasadowych soli, nabierając patyny cenionej w wygładzie miedzianych dachów i upiększeń. Od śladów siarkowodoru świeża powierzchnia miedzi czernieje, tworzy się bowiem warstewka siarczku miedzi.

Rozcieńczone kwasy: octowy, siarkowy, solny, wolne od rozpuszczonego tlenu, nie działają na miedź. Przeciwnie, w obecności powietrza kwasy te powoli rozpuszczają miedź i tworzą odpowiednie sole. Znany w technice sposobem otrzymywania siarczanu miedziowego $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ jest polewanie w wysokich wieżach rozcieńczonym kwasem siarkowym odpadków miedzianych przy jednoczesnym przepuszczaniu przez wieżę powietrza w kierunku przeciwnym spadkowi strumienia kwasu.

Stężony kwas siarkowy na gorąco rozpuszcza miedź, przy tym wywiązuje się dwutlenek siarki (§ 96).

Kwas azotowy zarówno stężony, jak rozcieńczony szybko rozpuszcza miedź a wywiązują się wówczas tlenki azotu (§ 139).

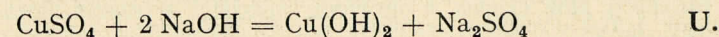
Rozcieńczone roztwory wodne soli dwuwartościowej miedzi mają barwę niebieską, podobnie jak uwodnione kryształy. Niebieska barwa właściwa jest uwodnionym jonom miedzi dwuwartościowej $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_m^{++}$. Bezwodny chlorek miedziowy CuCl_2 ma barwę żółtą, bezwodny siarczan CuSO_4 białą.

Spore ilości siarczanu miedzi (sinego kamienia) zużywają rolnicy i ogrodnicy w walce z grzybkami pasożytniczymi, szkodnikami zbóż (bejcowanie ziarn pszenicy siewnej celem uchronienia urodzaju od śnieci) drzew owocowych (skrapianie gruszy cieczą bordoską, czyli mieszaniną siarczanu miedzi i mleka wapiennego przeciw grzybkowi Fusi-

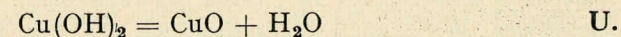
cladium pyrrhinum). Siarczanu miedzi używa się w technice farbiarskiej i do ogniw galwanicznych.

Wszystkie sole miedzi są trujące. Gotowanie pożywienia w rondlach miedzianych nie pobielanych (nie cynowanych) lub źle pobielonych jest niebezpieczne dla zdrowia. Słabe kwasy organiczne w obecności tlenu tak samo działają na miedź jak kwas octowy.

Wodorotlenki alkaliczne wytrącają z roztworów soli miedziowych niebieski osad wodorotlenku miedziowego, np.



Osad ten nie rozpuszcza się w nadmiarze zasady. Ogrzewanie wodorotlenku miedziowego spowoduje jego rozkład na tlenek miedziowy (czarny) i wodę

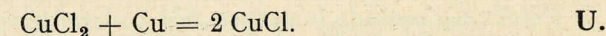


Roztwór wodny amoniaku użyty w małych ilościach wywołuje osad wodorotlenku miedziowego, dolany w większych rozpuszcza osad. Powstaje roztwór ciemnoszafirowo zabarwiony. Zawiera on obciążone cząsteczkami amoniaku jony miedziowe.



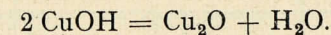
Podobne jony powstają, gdy przez wodny roztwór amoniaku przepuszczamy strumień powietrza.

Ogrzewając przez czas dłuższy roztwór chlorku miedziowego z wiórkami miedzi, otrzymujemy po rozcieńczeniu wodą biały osad chlorku miedziowego CuCl



Chlorek miedziawy używany bywa jako katalizator (§ 69). Jego amoniakalny roztwór pochłania tlenek węgla (CO), znajduje zatem zastosowanie w analizie gazów.

Dodanie cukru gronowego do roztworu Fehlinga (patrz podręcznik chemii organicznej) powoduje wytrącenie się żółtego osadu $\text{Cu}(\text{OH})$, który po zagotowaniu płynu rozpada się na tlenek miedziawy (czerwony) i wodę



Tlenek miedziawy jest związkiem łatwotopliwym. Tworzy się na przykład w rurkach szklanych redukcyjnych podczas częściowego od-tleniania czarnego tlenku miedziowego i wtapia się w szkło zabarwiając je na czerwono. Używany bywa do barwienia szkła i do malowania porcelany.

213. Srebro Ag.

W przyrodzie srebro występuje w postaci rodzimej, częstszy jednak jest siarczek srebra Ag_2S . Siarczek ten jako samodzielny minerał nazywa się argentytem i należy do grupy galeny. Najważniejszym minerałem srebra nie jest jednak żaden samodzielny jego związek, lecz galena srebronośna, zawierająca od 0,03 do 0,1% Ag. Domieszkę srebra zawierają również zwykle złoża złota. Obliczono, że około 80% dobywanego srebra pochodzi nie z jego właściwych złóż, lecz z eksploatacji złóż cynku z ołowiem, miedzi i wreszcie złota jako produkt uboczny.

Najbogatsze złoża srebra znajdują się w Meksyku. Występuje tam srebro wraz ze złotem w żyłach kwarcowych obok ametystu, kalcytu, spatu manganowego i in. Złoża meksykańskie dają 40% produkcji światowej. W Stanach Zjednoczonych znajduje się słynna żyła kruszcowa Comstock w stanie Nevada, o grubości 60–100 m i 3 km długości. Zawiera złoto rodzime, argentyt i inne minerały srebra, galenę i blendę cynkową. Eksploatację tej żyły musiano przerwać, gdy na głębokości 900 m natrafiono na źródło o temperaturze 70°C.

Z innych złóż należy wymienić kanadyjskie, gdzie występuje przeważnie srebro rodzime z kwarcem i kalcytem, afrykańskie, związane z występowaniem złota (por. niżej), peruwiańskie, japońskie, gdzie srebro występuje wraz z miedzią. W Europie na czele produkcji srebra stały Niemcy (Góry Kruszcowe, Harz), ale obecnie ich złoża utraciły rentowność. Piękne okazy rodzimego srebra na argentycie, wyglądające jak zwoje cienkich pogiętych drucików, produkują kopalnie Kongsberg w Norwegii.

Polska nie posiada bogatych złóż rud srebrnych. Srebro eksploatuje się u nas jako produkt uboczny z kruszców ołowiano-cynkowych.

Domieszka srebra w galenie z Tarnowskich Gór wynosi 0,03%, z Siewierza 0,09%, gdy już zawartość wynosząca 0,01% opłaca koszt wydobycia.

Tablica 28. Produkcja srebra w tonach.

Kraje	L a t a			
	1913	1928	1933	1934
Produkcja światowa	6964	8039	5189	5786
Meksyk	2199	3376	2118	2306
Stany Zjedn. Am.	2078	1800	719	1020
Kanada	981	682	472	511
Peru	260	679	228	323
Japonia	145	160	186	217
Niemcy	155	162	197	173
Polska		6,9	1,3	0,7

W roku 1500 stosunek wartości srebra do wartości złota wyrażał się ułamkiem $\frac{1}{11}$. W miarę wzrostu produkcji srebra stosunek stale ulega zmianie na korzyść złota.

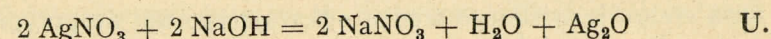
Główne zastosowanie znajduje srebro do wyrobu monet i zastaw stołowych, do srebrzenia stopów, do sporządzania luster. Koloidalnego srebra pod nazwą kolargolu używa się w medycynie. Ze związków srebra azotan ma zastosowanie w lecznictwie, chlorki, bromki i jodki w przemyśle fotograficznym.

Srebro jest metalem białym o silnym połysku, dużej ciągliwości i kowalności. Można sporządzić listek srebrny grubości 0,001 mm. Srebro jest najlepszym przewodnikiem elektryczności i ciepła.

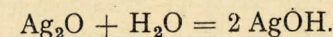
Wystawione na wpływy powietrza nie ulega jego działaniu, jednak wrażliwe jest podobnie jak miedź na obecność siarkowodoru. Od śladów tego gazu w powietrzu czernieje z biegiem czasu, pokrywa się bowiem cienką warstwą siarczku srebra Ag_2S . W kwasie azotowym stężonym czy rozcieńczonym łatwo się rozpuszcza, tworzy się przy tym azotan srebra i tlenki azotu. Stężony gorący kwas siarkowy nadgryza srebro tworzy się słabo rozpuszczalny siarczan srebrowy Ag_2SO_4 . Kwas solny, stężony nawet, nie wywiera nań dostrzegalnego wpływu. W temperaturze czerwonego żaru chlorowódór działa na srebro przemieniając je w chlorek srebra. Podobnie działa stopiony chlorek sodu.

Wszystkie rozpuszczalne sole srebra są trujące.

Tlenek srebra Ag_2O wytrąca się jako brązowy osad, gdy na rozpuszczalne sole srebra działamy wodorotlenkiem alkalicznym.

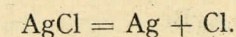


W wodzie tlenek srebra rozpuszcza się nieco, powstaje przy tym wodorotlenek srebrowy AgOH ; należy on do zasad silnych.



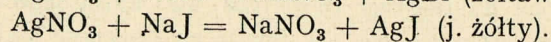
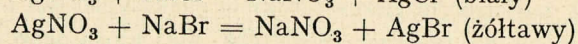
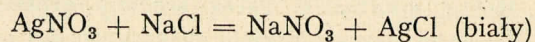
Dobrze rozpuszcza się tlenek srebra w wodnym roztworze amoniaku. Powstają przy tym zespolone jony $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. U.

Z roztworu azotanu srebra amoniak początkowo strąca osad tlenku, ten jednak łatwo rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika. Gdy na azotan srebra lub jakąkolwiek inną, rozpuszczoną w wodzie sól srebra działamy kwasem solnym lub roztworami chlorków, powstaje biały, serowaty osad chlorku srebra AgCl . Chlorek srebra, podobnie jak tlenek, rozpuszcza się pod działaniem amoniaku. U. Chlorek srebra występuje w przyrodzie w postaci minerału, zwanego kerargirytem albo srebrem rogowym. Na świetle chlorek srebra rozkłada się



Początkowo fioletowe, po tym brunatne zabarwienie, jakie pod działaniem światła przybiera strącony z roztworu chlorek srebra, wynika z tworzenia się stałego roztworu srebra w chlorku srebra. Promienie ultrafioletowe działają tu silniej jeszcze niż promienie widzialne. Proces działania światła na chlorek srebra przebiega znacznie szybciej w obecności substancji odtleniających.

Podobnie do rozpuszczalnych chlorków działają na sole srebra bromki i jodki rozpuszczalne. Bromek srebra strąca się w postaci żółtawego, jodek srebra w postaci żółtego osadu.



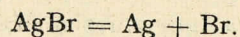
Bromek srebra i jodek są czułe na światło. Najczulszy jest bromek srebra. W amoniaku bromek srebra rozpuszcza się znacznie gorzej niż chlorek. Jodek jest niemal zupełnie nierozpuszczalny w amoniaku. Wszystkie trzy chlorki łatwo rozpuszczają się w wodnych roztworach tiosiarczanu sodu (U) i cyjanku potasu. Tworzą się przy tym zespolone aniony $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)'''_2$, $\text{Ag}(\text{CN})'_2$.

Azotan srebra AgNO_3 powstaje, gdy srebro rozpuszczamy w kwasie azotowym. Jest to najlepiej rozpuszczalna sól srebra. Światło działa nań tylko w obecności substancji organicznych, np. kurzu. Jego roztwory przechowujemy w butelkach z ciemnego szkła, ze względu na trudność uniknięcia kurzu w powietrzu. W lecznictwie używa się azotanu srebra jako silnego środka odkażającego np. do przypiekania zakażonych miejsc skóry (*lapis infernalis*, kamień piekielny). Roztwory azotanu srebra wywołują na skórze ciemnobrunatne plamy.

214. Fotografia.

Światłoczułą masę, używaną do powlekania klisz i błon fotograficznych, przyrządza się przez zmieszanie ze sobą roztworów bromku potasu i azotanu srebra w żelatynie. Powstaje koloidalna zawiesina bromku srebra w żelatynie. Ogrzewanie jej spowoduje pewne zwiększenie wrażliwości, czyli „dojrzewanie” płyt.

Po naświetleniu (czas naświetlenia zależy od natężenia światła) masa światłoczuła pozornie nie ulega żadnym zmianom. W rzeczywistości w naświetlonych miejscach płyty powstają prawdopodobnie niewidoczne dla oka ziarna koloidalnego srebra zgodnie z reakcją.



Światło znakomicie przyspiesza tę reakcję. Rozwija się ona również w ciemności, jednak niesłychanie wolniej.

Do wywoływania płyt używane są pewne odczynniki organiczne, np. hydrochinon, metol i inne, których działanie polega tak samo na wydzielaniu koloidalnego srebra. Proces ten przebiega najszybciej tam, gdzie istnieją już ziarna, czyli tak zwane zarodki koloidalnego srebra. Te zaś powstały najęściej w tych miejscach płyty, które intensywniej od innych zostały naświetlone.

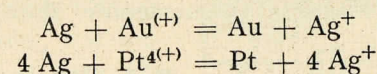
Płyty wywołuje się w świetle czerwonym. Celem utrwalenia płyty kąpiemy ją w roztworze tiosiarczanu sodu (utrwalacz). Odczynnik ten nie działa na wytrącone srebro, natomiast reaguje i rozpuszcza nie rozłożoną podczas procesu naświetlania i wywoływania część bromku srebrowego (§ 103).

Obraz otrzymany na płycie zaciemniony jest w tych miejscach, które odpowiadają jasnym częściom fotografowanego przedmiotu, i odwrotnie. Obraz ten nazywamy negatywem.

Kopowanie polega na naświetleniu poprzez negatyw papieru światłoczułego, pokrytego chlorkiem lub bromkiem srebra. Otrzymany na papierze obraz odpowiada prawdziwemu rozłożeniu światła i cieni na zdejmowanym przedmiocie. Po wywołaniu kopii i jej utrwaleniu przy pomocy tiosiarczanu sodowego otrzymujemy zdjęcie.

Tonowanie zdjęć odbywa się w kąpeli soli złota, jeśli chodzi o nadanie fotografii ciepłych, brązowych tonów, lub soli platyny, gdy pożądaną jest matowo-popielaty odcień obrazu.

Jony złota (platyny) zawarte w roztworze oddają swój ładunek atomom srebra (§ 204). Na miejsce ziarn koloidalnego srebra powstają ziarna złota (platyny). Do roztworu przechodzą jony srebra



215. Złoto Au.

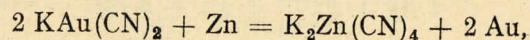
Ozdoby złote wyrabiane są od niepamiętnych czasów. Monety złote spotykamy w Chinach na 2000 lat przed erą chrześcijańską.

Złoto występuje w przyrodzie jako pierwiastek rodzimy, zwykle w żyłach kwarcowych, jako domieszka — w minerałach klasy siarczków, a poza tym — w piaskach rzecznych, wodzie morskiej i rzecznej. Największe eksploatowane obecnie złoża złota znajdują się w południowej Afryce pod Johannesburgiem: na przestrzeni 80 km ciągnie się tu grzbiet górski Witwatersrand, z warstwami zlepieńca, zawierającego siarczki

żelaza z domieszką złota. Zawartość złota wynosi średnio 11–12 gramów na tonę, ale niekiedy bywa i znacznie wyższa, do 1500 gramów. Złoże to dostarcza 40–45% światowej produkcji o wartości około 300 000 000 złotych.

Powstawanie złota w złożach przypisujemy działaniu wód gorących, krążących po szczelinach skalnych; większe zaś jego nagromadzenie — procesom wietrzenia na powierzchni. W historii eksploatacji każdego złoża najwydatniejszy bywa pierwszy okres, gdy złoto daje się łatwo wydobywać z piasków, powstałych przez wietrzenie, potem już znacznie żmudniejsza bywa praca, polegająca na rozdrabnianiu skały rodzimej. Kres eksploatacji kładzie nie wystarczająca rentowność, tj. zbyt wysokie koszty w porównaniu z ceną osiągniętego złota. Nie opłaca się więc otrzymywanie złota z wody morskiej i z wielu piasków rzecznych. W Polsce eksploatowano ongiś złoto w Tatrach na Krywanu.

Ze względu na wysoką wartość opłaca się już przerabiać złoża zawierające 6 g złota na 1 tonę materiału. Przy wydobywaniu złota z materiału złotonośnego wchodzi w grę następujące metody. Najdawniejszy sposób polega na przemywaniu wodą złotonośnego piasku w długich drewnianych rynkach. Grudki złota, jako cięższe od skalnych okruchów, pozostają na dnie koryt, gdy tymczasem ziarna piasku, okruchy większe i inne zanieczyszczenia złoże porывa prąd wody i unosi je dalej (szlamowanie złota). Bardziej nowoczesne sposoby polegają na rozpuszczaniu złota w rtęci (metoda amalgamacji) lub ługowaniu roztworem cyjanku potasowego (patrz § 176). W pierwszym przypadku powstaje amalgamat złota, z którego oddestylowują w retortach rtęć, w drugim tworzą się zespolone aniony $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, z otrzymanego zaś roztworu wydziela się następnie złoto, czy to działaniem cynku:



czy też za pomocą elektrolizy.

Oczyszczanie, czyli rafinację złota przeprowadza się przez stapianie go z boraksem, saletrą i sodą w grafitowych tyglach. Usuwanie w ten sposób metale nieszlachetne, utleniając je tlenem saletry, tlenki zaś wiążąc z tlenkiem boru dla uzyskania łatwotopliwych boranów. Rozdzielenie w dalszym ciągu złota i towarzyszącego mu zawsze srebra odbywa się bądź przy pomocy stężonego kwasu siarkowego (srebro przechodzi do roztworu jako Ag_2SO_4), bądź w drodze elektrolizy. W tym drugim przypadku płyta z mieszaniny obu metali stanowi anodę, czyta srebrna blacha katodę, zakwaszony kwasem azotowym roztwór

azotanu srebra — elektrolit. Srebro rozpuszcza się na anodzie i osiada na katodzie. Złoto opada na dno jako szlam anodowy.

Światowa produkcja złota wyniosła w okresie 1493–1520 5,8 ton, w roku 1830 25 ton, w r. 1934 846 ton.

Największe ilości złota pochłania wyrób monet, biżuterii i przedmiotów ozdobnych. Złoto mennicze również biżuteryjne jest stopem złota i miedzi (zawartość miedzi 10%).

Złota używa się do pozłacania przedmiotów metalowych, poza tym w dentystyce i fotografii. Koloidalne złoto ma zastosowanie jako barwnik szkła (szkło rubinowe) i w lecznictwie (zastrzyki złota).

Złoto jest metalem ciężkim (gęstość 19,3), lecz miękkim. Ponieważ łatwo się ściera, do wyrobu monet i biżuterii używa się go w stopie z miedzią lub srebrem. Złoto jest najbardziej kowalnym i ciągliwym metalem. Blaszki złota można walcować do grubości 0,0001 milimetra. Metal ma barwę żółtą, bardzo cienkie blaszki przeświecają zielono. Złoto posiada małe ciepło właściwe. Stąd metal ten w dotknięciu wydaje się ciepły w porównaniu z miedzią lub żelazem. Przewodnictwo cieplne i elektryczne złota jest mniejsze niż pokrewnych mu srebra i miedzi.

Bezpośrednio ani powietrze, ani tlen nie działają na złoto. Jest ono najszlachetniejszym metalem. Rozpuszcza się w roztworach chloru, cyjanków, i w wodzie królewskiej (§ 139 dośw. 75). Poddane działaniu chloru bądź rozpuszczane w wodzie królewskiej, złoto tworzy chlorek złotowy AuCl_3 .

Ze związków złota, poza wymienionymi wyżej cyjanozłociąnem potasowym $\text{KAu}(\text{CN})_2$, należy wymienić chlorki: nietrwały złotawy AuCl (w roztworze wodnym przechodzi w AuCl_3 i Au) i trwalszy złotowy AuCl_3 . Drogą okólną (nie z bezpośredniego połączenia z tlenem) otrzymać możemy tlenki złota: złotawy Au_2O i złotowy Au_2O_3 , wodorotlenek złotowy $\text{AuO}(\text{OH})$, wreszcie siarczki Au_2S i Au_2S_3 .



Rysunek zapożyczony z alchemicznego traktatu: *Artis auriferae quam chemiam vocant, volumen secundum*, Basileae (1593), umieszczonego w rozdziale *Rosarium Philosophorum* i wyobrażający lwa (leo viridis), pożerającego słońce (sol). Jest to symbol operacji roztwarzania złota.

PLATYNOWCE. ŻELAZOWCE

PLATYNOWCE

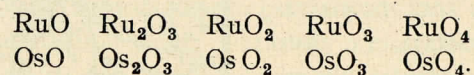
216. Platynowce łącznie z żelazowcami tworzą lewą podgrupę grupy ósmej, argonowce, czyli gazy szlachetne, prawą.

W lewej kolumnie pierwsza triada to żelazowce: żelazo, kobalt, nikiel, druga — platynowce lekkie: ruten, rod, pallad, trzecia — platynowce ciężkie: osm, iryd, platyna.

			He
			Ne
			A
Fe	Co	Ni	Kr
Ru	Rh	Pd	Xe
Os	Ir	Pt	Rn

Rozbieżność własności pierwiastków lewej i prawej podgrupy sięga tak daleko, że niektórzy chemicy wydzielają argonowce jako osobną grupę zerową.

Najwyższa wartościowość platynowców w ich połączeniach z tlenem wynosi 8. Zgadza się to z położeniem tych pierwiastków w grupie ósmej układu okresowego. Poza tym znane są niższe tlenki platynowców np. dla rutenu i osmu mamy:



Wszystkie platynowce są metalami ciężkimi. Osm jest najcięższym ze wszystkich metali (c. wł. 22,48 g/cm³).

Niżej podane są niektóre fizyczne własności platynowców.

Tablica 29. Fizyczne własności platynowców.

	cięż. atom.	cięż. własc.	temp. topn.	temp. wrz.	ciepło wł.
ruten	101,7	12,3	2450°		0,061
rod	102,91	12,4	1970		0,058
pallad	106,7	11,9	1554		0,057
osm	191,5	22,48	2500		0,031
iryd	193,1	22,4	2450		0,032
platyna	195,23	21,4	1773	około 3800	0,031

Z tych rzadkich metali, towarzyszących platynie w przyrodzie, dwa: ruten i osm stosunkowo łatwo ulegają bezpośredniemu dzia-

łaniu tlenu, tlenki innych otrzymujemy w drodze okólnej. Pallad rozpuszcza się w kwasie azotowym, ruten, osm, platyna ulegają rozpuszczającemu działaniu wody królewskiej; na rod i iryd (w stanie zbitym) nie działa nawet woda królewska.

Z historią odkrycia platynowców wiąże się imię Jędrzeja Śniadeckiego. Dnia 28 czerwca 1808 roku czyta Śniadecki na publicznym posiedzeniu Uniwersytetu Wileńskiego rozprawę „o nowym metalu w surowej platynie odkrytym”. Z opisu operacji chemicznych, przeprowadzonych przez Śniadeckiego nad kruszcem platynowym i zakończonych wykryciem nowego pierwiastka westu (vestium), można sądzić, że był on na tropie odkrycia rutenu, wyodrębnionego w r. 1844 przez rosyjskiego uczonego K. Klause.

217. Platyna Pt.

Platynę odkryli Hiszpanie w Ameryce Południowej. Hiszpańska nazwa platina oznacza sreberko (plata = srebro). Jako odrębny metal platyna została rozpoznana i opisana przez Anglików Watsona i Brownrigga w r. 1750. W roku 1819 odkryto ją na Uralu. Rosjanie zaczęli eksportować platynę w r. 1824.

Do dzisiejszego dnia Rosja jest głównym producentem platyny. W roku 1913 ogólna produkcja wyniosła 8475 kilogramów, z tego Rosja wyprodukowała 7775, Kolumbia 647 kilogramów tego metalu.

Zastosowanie platyny w przemyśle chemicznym datuje się od roku 1837. W tymże roku opracowano sposób stapiania platyny w płomieniu tlenowodorowym.

Platyna występuje w przyrodzie prawie wyłącznie w stanie rodzimym. Z arsenem tworzy rzadki arsenek platyny PtAs₂; z siarką się nie łączy. Jako domieszka znajduje się niejednokrotnie razem z niklem w siarczku żelaza FeS.

Rodzima platyna tworzy się w skałach wybuchowych, ubogich w krzemionkę, natomiast bogatych w żelazo i chrom. Stamtąd dostaje się do piasków rzecznych i rumoszu skalnego. Rodzima platyna zawiera domieszki żelaza, miedzi i platynowców, jak iryd, osm, rod, pallad w ilości nie przekraczającej kilku %.

Najważniejsze złoża platyny znajdują się na Uralu w okręgu Niżnie-Tagilskim. Zawartość platyny w skale pierwotnej wynosi tu tylko 0,1 do 0,25 grama na tonę, natomiast w piaskach kilka gramów. Niekiedy znajdują się większe samorodki platyny; waga największego, dotychczas znalezionego wynosiła 10 kg. Drugim terenem złóż platynowych jest republika Kolumbia, gdzie eksploatuje się piaski, zawierające co najmniej 0,8 grama Pt na tonę. Domieszki platyny kolum-

bijskiej są nieco inne niż uralskiej, wykazuje ona bowiem niewielką zawartość złota (1⁰/₀).

Poza tym znane są podrzędniejsze tereny platynowe w Kolumbii Brytyjskiej i w Stanach Zjednoczonych, a w ostatnich czasach odkryto rozległe jej złoża w Afryce południowej.

Platyna, jak zresztą inne platynowce i żelazo, nie tworzy amalgamatów. W ostatecznym wyniku procesu oczyszczania platynę wyodrębnia się jako związek $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ (chloroplatynian amonu). Ten zaś rozkłada się pod wpływem ogrzania do czerwonego żaru. Otrzymaną w postaci szarej masy platynę (tzw. gąbkę platynową) stapia się w piecu elektrycznym i odlewa. W wysokiej temperaturze pochłania ona wodór. Platyna jest szarym metalem o silnym połysku, dużej ciągliwości i kowalności.

Dentystyka i złotnictwo zużywają sporo platyny. Druty, elektrody, tygle i parownice platynowe używane są w laboratoriach chemicznych i przemysłowych instalacjach chemicznych. Platyna stosowana jest również jako katalizator w wielu procesach przemysłowych, np. w fabrykacji kwasu siarkowego, kwasu azotowego i wielu innych.

Rozpuszczając platynę w wodzie królewskiej otrzymujemy chlorek platynowy PtCl_4 czerwono-brązowy związek, łatwo rozpuszczalny w wodzie; odparowując ten związek kilkakrotnie z kwasem solnym otrzymujemy kwas chloroplatynowy H_2PtCl_6 w postaci żółtych kryształów. Znane są alkaliczne sole tego kwasu (nie rozpuszczalny K_2PtCl_6 , rozpuszczalne Li_2PtCl_6 , Na_2PtCl_6). Redukując 10⁰/₀-wy roztwór chlorku platynowego aldehydem mrówkowym, cukrem gronowym lub cynkiem, otrzymuje się wysoce rozdrobniony metal w postaci „czerni platynowej”. Tej ostatniej używa się często jako katalizatora.

Wybitnie odporna na działanie kwasów platyna ulega działaniu chloru oraz zasad. Również azotany i siarczki metali alkalicznych silnie ją nadgryzają. Stop platyny z irydem jest twardszy i odporniejszy chemicznie od samej platyny.

ŻELAZOWCE

218. Żelazo Fe (wzmianka historyczna).

Starożytne podanie mówi o tym, że żelazo jest darem bogów zrzuconym z nieba. Można w tym podaniu dopatrywać się dowodu wczesnego użytkowania meteorytów do wyrobu przedmiotów żelaznych.

Człowiek pierwotny ciosał swój oręż, sprzęt myśliwski i ostre przedmioty, służące do użytku domowego, z krzemienia (okres kamienny). Po okresie kamiennym nadszedł okres brązu. Początki jego gubią się w czasach przedhistorycznych. Jeszcze Grecy starożytni i Rzymianie używają do wyrobu

oręża raczej brązu niż żelaza. Rozważając jednak kwestię, który metal przeważał w starożytności: brąz czy żelazo, należy wziąć pod uwagę niejednakową trwałość obu metali; żelazo łatwo rdzewieje i rozsypuje się, stąd pochodzi może szczupła liczba przedmiotów żelaznych w wykopaliskach. Wydaje się prawdopodobnym, że w starożytnych Indiach, kraju ubogim w rudy miedzi, okres żelaza nie był poprzedzony okresem brązu.

Żyjemy w okresie żelaza. Jest ono dziś najważniejszym i najpożyteczniejszym ze wszystkich metali.

219. Występowanie żelaza.

Z metali ciężkich żelazo zajmuje naczelne stanowisko co do rozpowszechnienia w skorupie ziemskiej. W ilości 4,7⁰/₀ znajduje się ono na czwartym miejscu po tlenie, krzemie i glinie. Liczbę tę musielibyśmy znacznie powiększyć, gdybyśmy wzięli pod uwagę kulę ziemską, jako całość, a nie tylko jej cienką, 20-kilometrową warstwę, gdyż sądząc ze składu meteorytów żelaznych przypuszczamy, że wewnątrz ziemi zawiera żelazo metaliczne z niklem. Dla naszej planety żelazo jest głównym pierwiastkiem.

Żelazo rodzime znajdujemy bardzo rzadko. Niektóre bazalty (np. wołyńskie) zawierają drobne ziarnka metalicznego Fe. Czy znalezione przez Nordenskiölda w r. 1870 w Ovivak w Grenlandii wielkie bryły metalicznego żelaza, wagi do 500 cetnarów są pochodzenia ziemskiego, czy też jest to żelazo meteoryczne, nie jest jeszcze rzeczą rozstrzygniętą.

Liczba minerałów, w których żelazo odgrywa rolę główną, jak i tych, w których występuje na równi z innymi metalami, a więc z wapniem, magnezem lub manganem, to znów z cynkiem, kobaltem, niklem, glinem, albo pod postacią domieszki, jest bardzo wielka. Znajdujemy je we wszystkich klasach systematyki mineralogicznej: np. w klasie siarczków mamy pirit FeS_2 (§ 94) i inne siarczki bardziej złożone. W klasie tlenków i wodorotlenków znajdujemy najważniejsze minerały, nadające się do przeróbki hutniczej, jak magnetyt Fe_3O_4 , hematyt Fe_2O_3 , limonit $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Wśród węglanów — syderyt FeCO_3 jest również ważnym kruszcem żelaza, a poza tym — fosforany, wolframian, i bardzo liczne krzemiany.

Znaczna część tych minerałów (magnetyt) wydzieliła się bezpośrednio z ognistociekłej magmy przez krystalizację, inne jak limonit, powstały przez wietrzenie minerałów zawierających w swoim składzie żelazo. O rozmiarach tego procesu wietrzenia daje pewne pojęcie fakt, że Amazonka przynosi rocznie 11 milionów ton Fe do oceanu.

Na pierwszym miejscu co do znaczenia przemysłowego należy umie-

ścić złoża magnetytowe. Największe na ziemi skupienie tego kruszcu żelaznego znajduje się w Kirunavara w Laponii szwedzkiej. Na przestrzeni 2,8 km ciągnie się tam grzbiet górski, wznoszący się do 250 m ponad okolicę. Warstwa magnetytu w porfirach (§ 234) ma 70–152 m grubości i dostarcza rocznie 4 miliony ton kruszcu co najmniej 50%-owego. Za pomocą badań magnetometrycznych (odchylenie igły magnesowej przez minerał magnetyczny) stwierdzono, że złoża pod ziemią ma zasięg jeszcze większy, dochodzący do 4,75 km. W pobliżu znajdują się dwa złoża mniejsze. Magnetyt Kirunavary jest pochodzenia magmatycznego, tj. oddzielił się podczas krystalizacji skały wybuchowej.

Teoretyczna zawartość Fe w przerabianych hutniczo minerałach wynosi

w magnetycie	72,4%
hematycie	70,0
limonicie do	59,8
syderycie „	48,0

Praktycznie jednak te liczby są mniejsze, gdyż kruszce bywają przerośnięte masami obcymi lub są eksploatowane wraz z otaczającą skałą płonną.

Na drugim miejscu co do ważności stoi złoża nad Jeziorem Górnym w Stanach Zjednoczonych. W kwarcytach o miąższości 300 do 400 m znajdują się zwarte masy kruszcu, złożone z hematytu, limonitu i magnetytu. Złoża te dostarczają rocznie 30 milionów ton kruszcu, co stanowi $\frac{7}{8}$ produkcji amerykańskiej.

W ciekawych warunkach geologicznych znajdują się złoża hematytu w Nowej Funlandii. Na małej wysepce pokłady kruszcu zapadają stopniowo, tak że część kopalni znajduje się pod morzem. Dobywany jest tu hematyt z kwarcem o zawartości 51% Fe, zawierający ponad to 11% Si, co w hutnictwie jest niepożądane.

W Europie Środkowej występują głównie złoża żelaziaku brunatnego (limonitu), jako tzw. rudy bobowe, darniowe, jeziorowe itp. Rzadziej spotyka się złoża hematytu lub syderytu. Znane są złoża w Lotaryngii, dostarczające rudy kuleczkowatej o 35% Fe, poza tym w Normandii i Bretanii, w Turynii, Harcu i Palatynacie. Szczególnie ciekawe jest złoża węglanu żelaza, syderytu w Eisenerz w Styrii, eksploatowane sposobem odkrywkowym: kopalnia wrzyna się tu na wysokości 730 metrów pięćdziesięcioma wielkimi terasami w głąb zbocza górskiego. 60% urobku stanowi użyteczna ruda węglanowa o zawartości 36% Fe. Powstawanie tego złoża tłumaczone jest działaniem na wapnienie rozтворów, zawierających związki żelaza, a wydostających się z głębi ziemi.

W Rosji złoża hematytu w Krzywym Rogu — w południowej Ukrainie dostarczały rocznie przed wojną około 3 milionów ton 70%-owego hematytu. Znane są ponadto złoża w południowym Uralu.

W Polsce występuje rodzime żelazo w niewielkich ilościach w bazaltach wołyńskich. Złoża hematytu 57% znajdują się w Rudkach pod Nową Słupią w Górach Świętokrzyskich i w Górze Kościelnej pod Zagnańskiem. Najpowszechniejszą rudą polską jest limonit, występujący prawie wszędzie na niżu polskim. Głównym terenem eksploatacji jest okręg zawarty pomiędzy Skarżyskiem, Ostrowcem, Inowłodzkiem, Opoczmem i Końskimi, gdzie rudy zawierają około 30% Fe. Drugi okręg ciągnie się pomiędzy Olkuszem i Bytomiem.

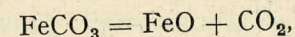
Węglanowe rudy żelaza występują w Polsce głównie jako tzw. sferosyderyty ilaste. Są to kulisto i bulasto wykształcone mieszaniny syderytu z ilmem. Są one wydobywane w okolicach Częstochowy, Opatowa, Ćmielowa, Wierzbnika i Starachowic, a występują również w okolicach Żywca, Wadowic i Myślenic. Sferosyderyty częstochowskie zawierają 33–37% Fe. Ciekawe skupienia limonitowe, cementujące piasek, zwane orsztynem, tworzą się w podglebiach przez nagromadzenie związków żelaza, wylugowanych z gleby.

220. Wytapianie żelaza.

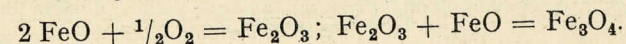
Sztuka wytapiania żelaza z rud w piecach ogniskowych, przy pomocy węgla drzewnego, kwitła już w starożytnych Indiach.

W Europie zjawia się najpierw w Etrurii, potem w Iberii i Galii. W wiekach średnich pojawiają się w Alpach zamiast znanych dotąd pieców ogniskowych, zaopatrzonych w miechy ręczne, piece połączone z miechami o popędzie wodnym. Piece te stopniowo przekształcają się w piece szybkie i rozpowszechniają wzdłuż Renu. Pierwsze wielkie piece powstały w wieku XIII w Westfalii. Olbrzymim krokiem naprzód w rozwoju produkcji żelaza było wprowadzenie opracowanej i zastosowanej po raz pierwszy w XVIII wieku, w Anglii, metody wytapiania żelaza przy pomocy koksu. Pierwsze wielkie piece dostarczały niepełną tonę surowca dziennie, dzisiejsze dają dziennie od kilkudziesięciu do kilkuset ton.

Rudę przed jej ładowaniem do wielkiego pieca poddaje się wyprężeniu, przy tym węglany ulegają rozkładowi



zaś tlenek żelazawy utlenia się na tlenek żelazowy i magnetyczny

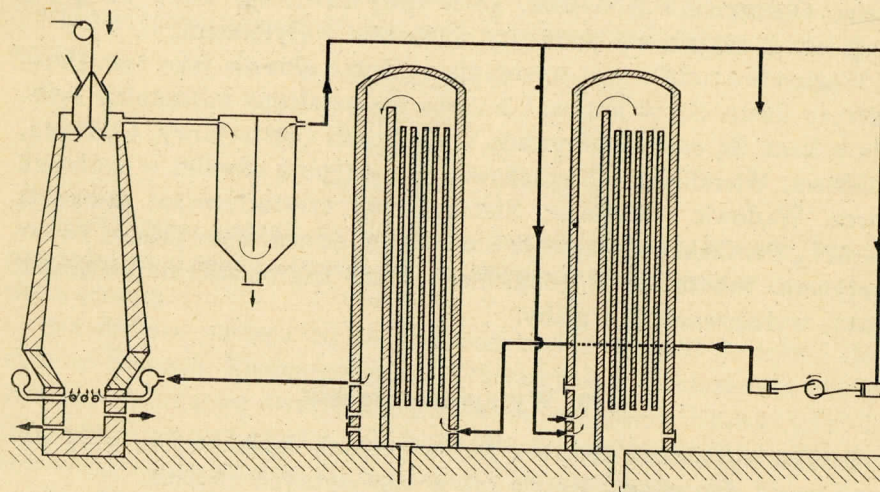


Domieszki siarki i arsenu spalają się częściowo i uchodzą w postaci gazów.

• Redukcja tlenku żelaza odbywa się w wielkim piecu.

Wielki piec jest budowlą 25–40 metrów wysoką o kształcie wyobrażonym na rys. 146.

Ściany wielkiego pieca zbudowane są z cegły ogniotrwałej. W dolnej części znajduje się otwór do wylewania stopionego żeliwa, zalepiony gliną i otwierany w odstępach kilkunastogodzinnych. Wyżej jest otwór do spuszczenia szlaki, która pokrywając w biegu procesu

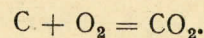


Rys. 146.

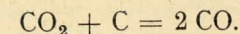
Wielki piec połączony z komorą pyłową i dwoma regeneratorami pracującymi na zmianę.

stopione żelazo spełnia ważne zadanie izolowania metalu od niszczącego wpływu wdmuchiwanego powietrza. Do wtłaczania powietrza służą położone nieco wyżej otwory, dysze. Palne gazy wielkopieczowe uchodzą z górnej części pieca obszernym przewodem do instalacji, zwanej regeneratorem, gdzie spalają się ogrzewając do 750°–800° wdmuchiwane do wielkiego pieca powietrze. Górny otwór pieca zamknięty jest ruchomym dzwonem. Urządzenie to pozwala na dosypywanie prażonej rudy i koksu w trakcie pracy wielkiego pieca, która trwa nieprzerwanie w ciągu miesięcy lub lat. Proces redukcji tlenku żelaza jest procesem bardzo złożonym, a jego kolejne etapy dają się ująć w sposób uproszczony w następujące równania chemiczne.

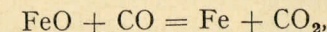
Wprowadzane u podstawy pieca powietrze spala węgiel:



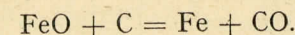
Otrzymany dwutlenek węgla stykając się z węglem w temperaturze około 1600° ulega odtlenieniu



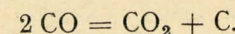
Tlenek węgla odgrywa główną rolę w procesie redukcji tlenku żelaza



jakkolwiek działa redukująco również pył węglowy



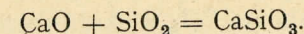
Poza tym pył ten nawęglą spływające na dno pieca żelazo. Pył węglowy powstaje w górnych częściach pieca, gdzie w temperaturze już znacznie niższej (800° i nawet 600°) zachodzi reakcja:



Jeszcze wyżej (temperatura spada tu do 600–400°) tlenek węgla redukuje Fe_3O_4 na tlenek żelazawy.

U górnego wylotu pieca zachodzi proces odwodnienia i osuszenia rudy, koksu i topnika. Uchodzący gaz palny zawiera około 25% CO , około 10% CO_2 , około 60% azotu, kilka % wodoru i węglowodorów.

Topnik wsypywany jest do pieca dla wytworzenia szlaki. Często stosujemy tu wapień. W piecu ulega on rozkładowi na dwutlenek węgla i wapno, a to ostatnie z dwutlenkiem krzemu i tlenkiem glinu, tymi stałymi domieszkami rudy, tworzy łatwotopliwe glinokrzemiany, główne składniki szlaki. W rzadszym przypadku, gdy główną domieszką rudy surowej jest węglan wapnia, zatem rudy prażonej — wapno, jako topnik brany bywa piasek. Piasek z wapnem tworzy łatwotopliwy krzemian wapnia



221. Techniczne stopy żelaza.

Stopiony metal wylany z pieca, czyli surowiec albo surówka, nie jest czystym żelazem. Jest to produkt niekowalny, za to łatwo dający się wylewać w dowolne formy (lane żelazo, żeliwo), albowiem podczas krzepnięcia rozszerza się i dobrze wypełnia formę. Żeliwo zawiera od 1½ do 4½% węgla. Węgiel obecny tu jest w trojakiej postaci: wolny węgiel jako kryształy grafitu, węgiel rozpuszczony w żelazie, wreszcie węgiel związany chemicznie z żelazem — węglik żelaza.

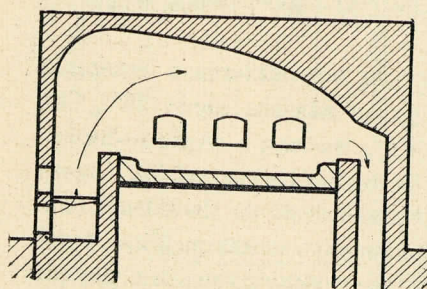
Gdy kawałek żelaza lanego rozpuszczamy w kwasie solnym, grafit opada na dno naczynia jako czarny osad, węgliki reagują z kwasem, powstają węglowodory, a z krzemków, fosforków i siarczków, zawsze obecnych w żelazie jako domieszki, powstają krzemowodory, fosforo- i siarkowodór.

Wodór wydobywający się z reakcji metalu i kwasu pachnie dzięki obecności w nim wspomnianych wyżej domieszek. U. Zależnie od tego, czy dużo węgla zawiera się w żelwie w postaci grafitu (duży osad), czy też mało, rozróżniamy surowiec szary, względnie biały.

Część wyprodukowanego surowca zużywa się bezpośrednio na wyrób odlewów, jak postumenty maszyn, tryby itp. Większa część przetwarzana jest na żelazo kowalne i stal.

Żelazo kowalne albo kute zawiera zaledwie 0,5% węgla, jest miękkie, daje się łatwo kuć i spawać, posiada wysoką temperaturę topnienia (1450°), nie daje się hartować jak stal.

Celem przerobienia surowca na żelazo kowalne ogrzewamy i mieszamy stopiony surowiec w piecu, zwanym piecem pudlarskim (rys. 147). Tu surowiec ulega odwęglaniu.



Rys. 147. Piec pudlarski.

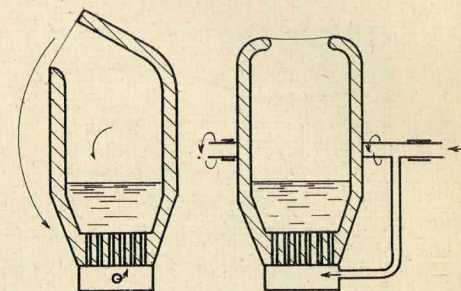
Odwęglanie, czyli świeżenie surowca w piecu pudlarskim, odbywa się w ten sposób, że ciepłem spalonego w piecu węgla kamiennego topimy surowiec w zbiorniku lub wannie, której dno wyłożone jest grubą warstwą tlenku żelaza. Surowiec łatwo płynny mieszamy przez boczne otwory w piecu, a to w tym celu, aby możliwie dokładniej doprowadzić metal do zetknięcia z materiałem dna

wanny. Przy tym ulegają utlenieniu siarka, fosfor i krzem, również utlenia się na CO i spala na CO₂ większa część zawartego w surowcu węgla. Tlenki o stanie skupienia stałym tworzą z materiałem podłoża szlakę. Żelazo tracąc węgiel staje się zawiesiste, gdyż temperatura topnienia kutego żelaza jest blisko o czterysta stopni wyższa niż lanego.

Stal jest bogatsza w węgiel niż żelazo kowalne, uboższa niż surowiec.

Wyrób stali na wielką skalę, przemysłową rozpoczął się w połowie ubiegłego wieku. Świeżenie surowca metodą pudlowania doprowadza do otrzymania żelaza kowalnego, a nie stali. W r. 1855 H. Bessemer opatentował metodę świeżenia, opartą na wyzyskaniu ciepła spalania domieszek surowca do podtrzymywania wysokiej temperatury procesu świeżenia. Przy powolnym biegu procesu, jaki ma miejsce w piecu pudlarskim, ciepło spalania domieszek nie daje się wyzyskać. Bessemer obmyślił piec w kształcie gruszki, zwanej potocznie gruszką Bessemera albo konwertorem (rys. 148).

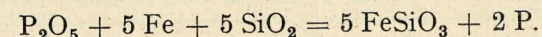
Konwertor po napełnieniu roztopionym surowcem (5 do 20 ton metalu) zasilany jest potężnym prądem gorącego powietrza, wtłaczanego przez dysze, znajdujące się w dnie zbiornika. Przedostając się przez stopiony metal cienkimi strumykami powietrze spala siarkę, fosfor, arsen, antymon, mangan a także krzem i węgiel. Na powierzchni metalu występuje warstwa stopionego żużla, płomień zaś początkowo wysoki, już po kilku minutach znacznie się zmniejsza, co świadczy o zużyciu zawartego w surowcu węgla. W celu nawęglania metalu wrzuca się do konwertora określoną ilość surowca o znanej zawartości



Rys. 148. Konwertor.

manganu i węgla, a dla dokładnego wymieszania zawartości konwertora powietrze wprowadza się ponownie. Po krótkim czasie zawartość gruszki wylewa się do kadzi żelaznych, wyłożonych gliną.

Otrzymywanie stali zlewnej metodą Bessemera posiada tę niedogodną stronę, że wymaga materiału (surowca) o sporej zawartości krzemu i o bardzo nieznacznych ilościach fosforu. Przy dużych ilościach fosforu mała tylko część tego pierwiastka ulatnia się w postaci pięciotlenku. Większa część w końcowych stadiach procesu ulega pod wpływem roztopionego żelaza i krzemionki redukcji, fosfor zaś ponownie rozpuszcza się w żelazie, dając materiał kruchy, nieprzydatny do wyrobu stali

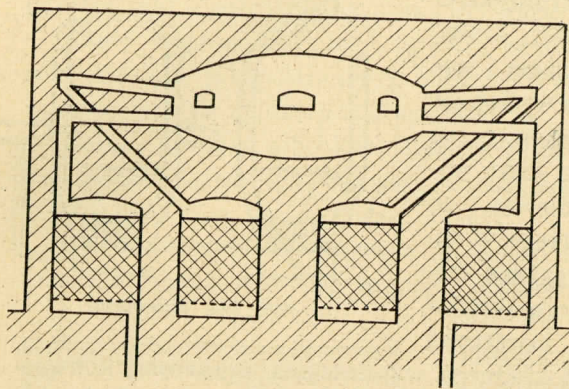


Metodę Bessemerowską ulepszyli Gilchrist i Thomas zastępując „kwaśną” krzemionkową wyprawę gruszki, „zasadową”. Stosowali oni w tym celu wyprażony dolomit dodając wapna do surowca. Wyprawa składa się z tlenków CaO i MgO, które reagując w konwertorze z pięciotlenkiem fosforu wiążą go i tworzą fosforany. Końcowa temperatura podnosi się przy tym do 1600°, co powoduje przejście do żużla nie tylko fosforanów, ale i części żelaza. Sposób Thomasa daje następujące korzyści:

1. Usunięcie fosforu z surowca.
2. Otrzymywanie zlewnej stali miękkiej, ubogiej w węgiel.
3. Otrzymywanie żużla bogatego w fosforany rozpuszczalne (w słabych kwasach), zatem nadającego się po zmieleniu jako doskonały nawóz fosforanowy (tomasówka, § 152).

Poza metodami Bessemera i Thomasa zanotować należy metodę Siemens'a i Martin'a. Metoda braci Martinów polega na stapianiu

łomu żelaznego z surowcem w piecach (rys. 149), których wysoką temperaturę osiąga się przy pomocy spalania gazu generatorowego. Proces ten trwa kilka godzin, za to daje materiał bardziej jednolity. Możliwość częstego dokonywania analiz materiału oraz, przy długim stosunkowo okresie procesu, możliwość



Rys. 149. Piec Simensa-Martina.

przerwania go w tym czasie, gdy ilość węgla osiągnęła pożądaną wartość, pozwala na otrzymywanie stali o ściśle określonym składzie.

Ulepszenie Siemens'a polega na zastosowaniu regeneratorów ciepłych, w których ciepło spala-

nia uchodzących z pieca gazów, zużywa się do ogrzania zarówno gazu generatorowego, jak wprowadzanego do pieca powietrza.

Metoda Bessemera i Thomasa używana jest głównie do wyrobu stali zlewnej, która idzie na szyny, podkłady, dźwigary.

W niżej podanej tablicy podana jest światowa i polska produkcja rudy, surowca i stali.

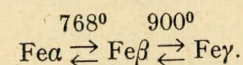
Tablica 30. Światowa i polska produkcja rudy żelaznej, surowca i stali.

	1913	1928	1933	1934	1935
Produkcja świat. w mil. ton:					
ruda żelazna		175,8	91,4	118,9	140
surowiec żelaza	78,8	88,7	49,4	62,6	73
stal	76,6	110,0	68,2	82,1	99
Produkcja Polski w tys. ton:					
ruda żelazna	493	699	161	247	332
surowiec żelaza	1055	684	306	382	394
stal	1677	1438	833	856	949
wytwory walcowane z żelaza i stali .	1244	1048	592	619	674
rury ciągnięte i spawane		112	46	54	60

Na własności stali wpływa oczywiście jej skład, a więc zawartość procentowa węgla i innych domieszek (Si, Mn, Cr, Ni, V, Mo, W itp.). W równej mierze wpływa przebieg temperatury, jaki zastosowaliśmy celem doprowadzenia stali do gotowego stanu. Stal hartuje się, gdy materiał ogrzany do wysokiej temperatury oziębamy nagle, na przykład przez zanurzenie w kąpeli olejowej lub wodnej. Stal staje się wtenczas

twarda tak iż możemy nią rysować szkło (żelazo kowalne nie rysuje szkła). Odpuszczamy stal ogrzewając ją ponownie do wysokiej temperatury, a następnie dając jej ostygąć powoli; wtedy stal staje się miękka i ciągliwa. Przez odpuszczanie hartowanej stali w różnych temperaturach i następujące po tym oziębianie w ściśle określony sposób, możemy otrzymywać zależnie od warunków materiał o rozmaitej, przy tym z góry określonej twardości i ciągliwości.

Nauka, która docieka wewnętrznej budowy metali, nosi nazwę metalografii. Metalograficzne badania dowiodły, iż istnieją trzy odmiany żelaza czystego, czyli ferrytu — Fe_α , Fe_β i Fe_γ trwałe w określonych granicach temperatury. W temperaturze naszego otoczenia trwałą jest odmiana α . Punkt przejścia w odmianę β leży w 768° . Odmiana β przechodzi w odmianę γ w 900° .



Poznane zostały również kombinacje żelaza z węglem, a wśród nich związek chemiczny Fe_3C , zwany cementytem (twardość dochodzi do 6), dalej stałe roztwory węgla w γ ferrycie, czyli kryształy mieszane o zawartości węgla zmiennej od 0 do 2%, trwałe w wyższych temperaturach; obejmujemy je wspólną nazwą austenitu. Podczas hartowania austenit przemienia się w martenzyt. Martenzyt odznacza się dużą twardością. Mieszanie α ferrytu i cementytu o zawartości 0,9% węgla nosi nazwę perlitu. Zarówno odmiany ferrytu, jak cementyt, a także austenit, martenzyt i perlit trwałe są w określonych granicach temperatury. Jednak szybko oziębiając stal możemy ją przechłodzić, a w ten sposób zachować odmianę, trwałą w wysokiej temperaturze. Staje się to zrozumiałe, gdy zważymy, że szybkość reakcji chemicznej, a więc np. szybkość rozkładu cementytu albo przemiany γ ferrytu w α ferryt, maleje wraz ze spadkiem temperatury. W temperaturze pokojowej szybkość podobnych przemian jest tak nikła, że dla okresu czasu, jaki wyznaczamy praktycznie użyteczności danego materiału, możemy jej nie brać pod uwagę.

Metalografia poucza o składzie stopów żelaza.

Tablica 31. Skład stopów żelaza z węglem.

Nazwa użytkowego stopu żelaza	Składniki stopu
żelazo kowalne	α ferryt i perlit
stal hartowana	różne odmiany martenzytu
stal niehartowana	α ferryt i perlit, względnie perlit i cementyt
surowiec żelazny biały	eutektyka austenitu z cementytem + austenit lub cementyt
surowiec żelazny szary	martenzyt i grafit albo perlit, cementyt i grafit.

Dotąd rozpatrywaliśmy tylko podstawowe składniki stali: żelazo i węgiel. Tak zwane stale szlachetne zawierają jeszcze domieszki róż-

nych metali. Domieszka chromu względnie niklu daje stal nierdzewną przydatną na pancerze okrętów bojowych, na maszyny, na części samochodowe. Dodatek 11 do 14% manganu daje stal twardą, ciągliwą. Wolfram i molibden dają stal trwałą w wysokiej temperaturze, używaną na ostrza szybko tnące. Nierdzewne stale do domowego użytku zawierają od 10 do 20% chromu.

Czyste żelazo jest osobliwością laboratoryjną. Jest to metal szary i lśniący; topi się w temperaturze 1532°. Posiada właściwości magnetyczne. Ciężar atomowy żelaza wynosi 55,84. Chemiczne właściwości żelaza odróżniają je wyraźnie od platynowców, w mniejszym zaś stopniu od kobaltu i niklu. Żelazo jest najmniej szlachetnym metalem grupy ósmej.

222. Korozja żelaza.

Podobnie do innych metali półszlachetnych, żelazo będąc wystawione na wpływy powietrza, podlega jego chemicznemu działaniu, czyli, jak mówimy, podlega korozji. Działanie wody, zasad, kwasów i innych odczynników na metale nazywamy również korozją. Korozja żelaza wystawionego na wpływy powietrza lub wody nosi nazwę rdzewienia. Korozja dlatego dotkliwiej odbija się na żelazie niż np. na cynku lub miedzi, że rdza jako materiał mało spoisty łatwo ściera się, łuszczy i odpada, nie stanowi przeto warstwy, która izolowałaby metal chemicznie i chroniła od dalszego działania ośrodka. Tymczasem powłoka, która powstaje na powierzchni cynku lub miedzi ma spoistość wystarczającą, aby uchronić pokryty nią metal od dalszej korozji.

Powietrze i tlen, zupełnie suche, w zwykłej temperaturze nie działają na żelazo. Natomiast w obecności wilgoci i dwutlenku węgla rdzewienie postępuje bardzo szybko. Istnieje prawdopodobieństwo, iż rdzewienie połączone jest z przejściowym tworzeniem się węglanu żelazowego. Wysunięte zostało również inne przypuszczenie: z reakcji żelaza, tlenu i wody powstaje przejściowo tlenek żelazawy i nadutlenek wodoru, te zaś reagując ze sobą dają tlenek żelazowy i wodę.

Bądź co bądź stara rdza składa się głównie z tlenku żelazowego. Pewien znawca metalowego przemysłu w Ameryce obliczył, że strata, jaką poniosła gospodarka światowa w jednym roku 1920 z powodu korozji metali, dosięgła 250 000 000 dolarów. Obliczają, że 33% całkowitej rocznej produkcji stali i żelaza zużywa się jedynie na zamianę materiału zżartego przez rdzę.

Korozja metali jest zjawiskiem złożonym. W powietrzu, w procesie korozji bierze udział woda i dwutlenek węgla. Ułatwiają one

tworzenie się tlenowych związków żelaza, podobnie też tlenowych połączeń innych metali. Ponieważ z użytkowych metali najbardziej na korozję narażone jest żelazo, dlatego mówiąc o zapobieganiu korozji będziemy mieli na myśli głównie żelazo.

Najdawniej znanym środkiem, zabezpieczającym żelazo od rdzy, jest powlekanie jego powierzchni warstwą farby; było ono już znane Rzymianom, podobnie jak malowanie asfaltem. Nowoczesna technika malowania wymaga, aby pierwsza warstwa farby stanowiła powłokę źle przewodzącą prąd elektryczny. (Nadaje się tu jako farba tlenek cynku lub biel ołowiana). Druga warstwa powinna być w jak największym stopniu nieprzepuszczalna i nie dająca się zwilżyć wodą.

Gładkie powierzchnie metalu trudniej ulegają korozji aniżeli chropowate. Polerowanie powierzchni metalu wskazane jest nie tylko ze względów estetycznych, ale i praktycznych.

Bardzo rozpowszechnionym sposobem ochrony metali przed korozją jest pokrywanie ich warstwą innego metalu. Pokrycie może być wykonane przez zanurzenie w stopionym metalu (cynkowanie i cynowanie żelaza). Stosuje się również powlekanie czy malowanie żelaza stopionym cynkiem. Przy cynkowaniu metalu można również ogrzewać metal posypując go proszkiem cynku. Tworzy się wówczas łatwo stop cynku na powierzchni metalu. Do pokrywania metalu innym metalem posługujemy się również prądem elektrycznym; ochronne metale wydzielamy z roztworu ich soli. W ten sposób pokrywamy niklem żelazo, srebrem lub złotem miedź (ciężarki złożone) wreszcie chromem, cynkiem lub cyną żelazo.

Jako warstwa ochronna służyć mogą metale szlachetniejsze od zabezpieczanego metalu, jak np. przy niklowaniu lub cynowaniu żelaza, złoceniu i srebrzeniu mosiądzu lub miedzi. Wielką niedogodność przy tego rodzaju ochronie stanowią trudne do uniknięcia skazy. Skazy te chociażby były bardzo małe, np. jak ukłucie szpilką, powodują już korozję zabezpieczanego metalu. Zauważono przy tym, że sąsiedztwo metalu szlachetnego wzmacnia jeszcze szybkość korozji metalu mniej szlachetnego. Skaza staje się wtedy ogniskiem gwałtownej korozji.

Niekiedy stosuje się również pokrywanie metalami mniej szlachetnymi nietrwałych metali bardziej szlachetnych.

Zauważono, że zetknięcie żelaza z cynkiem, który jest znacznie mniej szlachetny aniżeli żelazo, jest co prawda niepomysłne dla cynku, natomiast czyni trwalszym żelazo. Skazy w powłoce cynkowej nie są groźne dla żelaza.

Celem zabezpieczenia metali od zniszczenia możemy również pokrywać je warstwą ich tlenków, jeżeli te ostatnie należą do sub-

stancji trudno rozpuszczalnych w wodzie. Na przykład utleniając umiejętnie żelazo możemy pokryć je warstwą tlenku o składzie zbliżonym do magnetytu. Tlenek ten, jako nierozpuszczalny w wodzie i nie utleniający się w niej dalej, stanowi dobrą warstwę ochronną.

Największą przyszłość w dziedzinie ochrony metali przed korozją zdaje się mieć nie tyle pokrywanie ich powierzchni warstwą ochronną, ile sporządzanie odpornych stopów.

Metalurgia nowoczesna stwierdza, że stal, zawierająca metale: chrom i nikiel w odpowiednich ilościach, posiada cechy stali nierdzewnej. Do odpornych należy również stal miedziowa, zawierająca mały dodatek miedzi.

W chwili obecnej stale nierdzewne są bardzo drogie. Nie kalkulują się one na przykład jako materiały budowlane, używane są jednak coraz częściej do fabrykacji uzbrojenia, narzędzi i przedmiotów domowego użytku.

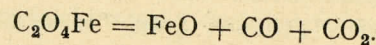
223. Związki żelaza.

Żelazo łatwo rozpuszcza się w kwasach rozcieńczonych wydzielając przy tym wodór. Kwasy stężone, zwłaszcza azotowy i siarkowy oraz stężone ługi, nie działają na żelazo, zwłaszcza jeśli jest ono tak bogate w węgiel, jak żelazo lane. To ostatnie ma w przemyśle chemicznym zastosowanie do budowy aparatury chemicznej, odpornej na kwasy i zasady.

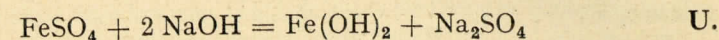
Najwyższy znany tlenek żelaza powinien by, zgodnie z przynależnością tego metalu do ósmej grupy, posiadać wzór FeO_4 , podobnie jak RuO_4 , OsO_4 . Takiego tlenku nie znamy. Wśród związków żelaza z tlenkiem węgla istnieje związek $\text{Fe}(\text{CO})_4$, w którym żelazo występuje jako pierwiastek ośmiowartościowy. Istnieje również związek K_2FeO_4 jako sól hipotetycznego kwasu H_2FeO_4 , wywodzącego się od nieznanego zresztą tlenku FeO_3 , w którym żelazo jest pierwiastkiem sześciowartościowym.

Znane i pospolite są dwa szeregi związków żelaza. W pierwszym żelazo występuje jako pierwiastek dwuwartościowy, w drugim jako pierwiastek trójwartościowy.

Związki pierwszego szeregu wywodzą się od tlenku żelazawego FeO . Jest to aksamitno-czarny proszek, otrzymywany w drodze redukcji tlenku Fe_2O_3 a znacznie dogodniej z rozkładu szczawianu żelazawego bez dostępu powietrza



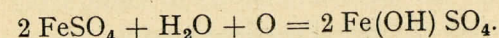
Wodorotlenek żelazawy $\text{Fe}(\text{OH})_2$, wywodzący się od tlenku FeO , otrzymujemy działając na sole żelazawe wodorotlenkiem alkalicznym, np.



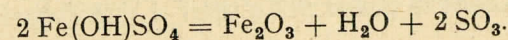
Trudno rozpuszczalny, jasnozielonkawy, galaretowaty osad otrzymanego w ten sposób wodorotlenku ciemnieje pod wpływem rozpuszczonego w wodzie tlenu, ulega bowiem przemianie na wodorotlenek żelaza trójwartościowego $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Tuż pod powierzchnią płynu, w bezpośrednim zetknięciu z powietrzem przemiana w rdzawy wodorotlenek $\text{Fe}(\text{OH})_3$ przebiega najszybciej. U.

Stapiając żelazo z siarką otrzymujemy, należący do tegoż co FeO szeregu, siarczek FeS . Siarczek ten ma zastosowanie w laboratoriach do wywiązywania siarkowodoru (§ 95).

Gdy żelazo rozpuszczamy w kwasach: solnym lub siarkowym, otrzymujemy sole żelazawe: chlorek FeCl_2 , siarczan FeSO_4 . Roztwory soli żelazawych trwale są tylko w nieobecności powietrza. Pod wpływem rozpuszczonego w wodzie bądź dyfundującego z powietrza tlenu ulegają utlenieniu na sole żelazowe. Świeżo otrzymane kryształy chlorku $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ lub siarczanu $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (witriol żelazny) są barwy jasnozielonej, na powietrzu brunatnieją, zachodzi bowiem utlenienie, np.



Otrzymany w ten sposób zasadowy siarczan żelazowy w wysokiej temperaturze rozkłada się na tlenek żelazowy, parę wodną i bezwodnik kwasu siarkowego

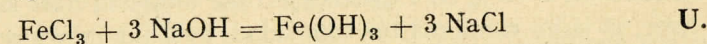


Reakcja rozkładu „zwietrzałego“ witriolu żelaznego służyła dawniej przed wprowadzeniem metody komorowej (§ 98) do otrzymywania kwasu siarkowego. Tlenek żelazowy (czyli tzw. caput mortuum), otrzymany z tej reakcji i dziś jeszcze ma zastosowanie do wyrobu czerwonej farby, używa się go także jako proszku szlifierskiego przy obrabianiu miękkiego szkła optycznego.

Tlenek żelazowy Fe_2O_3 powstaje również jako ostateczny produkt powolnego utlenienia, czyli rdzewienia żelaza.

Od tlenku Fe_2O_3 wywodzi się szereg połączeń żelazowych.

Wodorotlenek żelazowy $\text{Fe}(\text{OH})_3$ otrzymujemy, działając wodorotlenkiem lub węglanem alkalicznym na roztwory soli żelazowych, np.



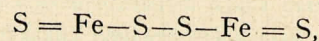
Jest to rdzawej barwy osad koloidalny, galaretowaty, rozpuszczalny w kwasach, przy tym w wyniku reakcji powstają odpowiednie

sole żelazowe. Wodorotlenek żelazowy możemy otrzymać w formie zolu. Zol ten używany bywa w lecznictwie pod nazwą „żelaza dializowanego“.

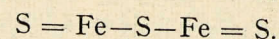
Z soli żelazowych zasługuje na wzmiankę chlorek żelazowy FeCl_3 , otrzymywany z reakcji sproszkowanego żelaza i suchego chloru. Roztwory tej soli możemy również otrzymywać działając chlorem na roztwory chlorku żelazawego. Mają one zastosowanie w lecznictwie do tamowania upływu krwi (§ 188). Tak zwana wata żelazna jest watą nasyconą roztworem chlorku żelazowego.

Wśród rud żelaza zapoznaliśmy się z magnetytem. Spalając żelazo bądź też utleniając je w przegrzanej parze wodnej, otrzymujemy zendrę (§§ 16, 25). Magnetyt i zendra posiadają wspólny skład: Fe_3O_4 . W tlenku tym dopatrujemy się połączenia tlenku żelazawego z żelazowym $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

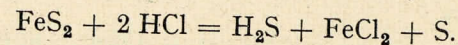
Metaliczny połysk i kolor żółty posiadają kryształy pospolitego w przyrodzie pirytu, siarczku żelaza, którego wzór moglibyśmy przedstawić jako



Tu żelazo występuje jako pierwiastek trójwartościowy. Sam związek wywodzi się od siarczku żelazowego Fe_2S_3



Piryt reaguje ze stężonym kwasem solnym (rozcieńczony nie wywiera dostrzegalnego działania), wytwarza się wtedy siarkowodor i siarka.



224. Kobalt Co i nikiel Ni.

Kobalt i nikiel tworzą wspólnie z żelazem triadę, zwaną triadą żelazowców. Wbrew kolejności ciężarów atomowych szeregujemy żelazowce w porządku:

Fe 55,84 Co 58,94 Ni 58,69

a to ze względu na bliskie podobieństwo kobaltu do żelaza, niklu do miedzi.

Kobalt i nikiel tworzą samodzielne związki z siarką, arsenem i antymonem, a prócz tego są towarzyszami żelaza. Żelazo meteoryczne zawiera od 3—8% Ni i dwanaście razy mniejszą ilość kobaltu. O hipotezie, iż jądro ziemi ma ten sam skład, była już mowa powyżej (§ 219). Zawartość niklu w jądrze ziemi jest prawdopodobnie 500 razy większa niż w skorupie ziemskiej.

Najważniejszym minerałem, dostarczającym niklu, jest piryt magnetyczny FeS (wzór niedokładny, zwykle siarki jest trochę więcej) z domieszką Ni. Największe złoża tego kruszcu znajduje się w Sudbury w Kanadzie w skałach wybuchowych; niklowi towarzyszy tam kobalt.

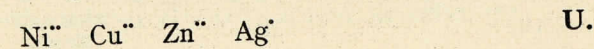
W Nowej Kaledonii występuje krzemian magnezu i niklu, zwany serpentynem niklowym (garnieritem).

Najważniejsze złoża kobaltu znajdują się w Cobalt City w Kanadzie (arsenki, siarczki Co i Ni, bizmut i srebro) oraz w Katandze (Kongo belgijskie), gdzie oprócz kobaltu występuje uran z radem.

Kobalt jako metal nie znalazł szerszego zastosowania. Rudy kobaltu przerabiają głównie na tlenek kobaltowy Co_2O_3 , używany do barwienia szkła, do wyrobu emalii i glazur. Podwójne krzemiany sodu i kobaltu, również potasu i kobaltu stanowią składniki smaltu — od dawna używanej w ceramice farby niebieskiej. Kobalt, podobnie jak żelazo, tworzy dwa szeregi związków: kobaltawe i kobaltowe. Sole kobaltawe są niebieskie w stanie bezwodnym, różowe w roztworach wodnych. W odróżnieniu od żelaza kobalt odporny jest na działanie składników powietrza.

Nikiel z odporności swej na działanie powietrza może być zaliczony do metali szlachetnych. Znajduje też obszerne zastosowanie do galwanicznego pokrywania metali, głównie żelaza, do wyrobu zdawkowej monety niklowej, do wyrobu stopów, np. nowego srebra (miedź, nikiel, cynk). Duże ilości niklu zużywane są na wyrób stali niklowej. Stal tę, dzięki dużej ciągliwości stosuje się do wyrobu płyt pancernych. Sproszkowany nikiel bywa używany jako katalizator przy zestalaniu olejów roślinnych. Światowa produkcja niklu stale wzrasta; w roku 1901 wynosiła ona 8900 ton, w r. 1928 52 300 ton. Do krajów najbogatszych w rudy niklu należy Kanada i wyspa Nowa Kaledonia.

Nikiel tworzy związki prawie wyłącznie dwuwartościowe. Wywołują się one od tlenku niklawego NiO , zielonkawo-szarej substancji, rozpuszczalnej w kwasach. Sole niklu są trujące, co sprawia, iż nikiel nie nadaje się na materiał do wyrobu naczyń kuchennych. W roztworach wodnych jony niklu Ni^{++} posiadają barwę zieloną. Z roztworów tych wodorotlenki alkaliczne strącają jasnozielony wodorotlenek niklawy $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (U), który możemy utlenić przy pomocy wody bromowej na czarny wodorotlenek niklowy $\text{Ni}(\text{OH})_3$. N. Z amoniakiem jony niklu tworzą zespoły niebieskie $\text{Ni}(\text{NH}_3)_n^{++}$. Zdolność do tworzenia z amoniakiem kationów zespolonych posiadają następujące kationy:



Ni i Cu dają niebieskie Zn i Ag bezbarwne kationy zespolone (patrz § 212).

MANGAN. CHROM**225. Mangan Mn.**

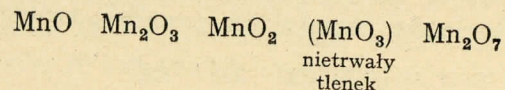
Dwutlenek manganu MnO_2 znany był w starożytności pod nazwą magnezji czarnej i używany do odbarwiania szkła. Dziś ten minerał nazywamy piroluzytem albo braunsztytem. Badania Scheele'go w r. 1774 wyjaśniły, że braunsztyt nie jest rudą żelazną, jak wówczas mniemano, lecz związkiem odmiennego od żelaza pierwiastka, manganu. Sam metal wyodrębniony został w tymże roku przez szwedzkiego uczonego Gahna.

Skorupa ziemna zawiera 0,08% manganu. Jest to pierwiastek dość rozpowszechniony, którego połączenia wydają katalizują rozmaite procesy biochemiczne. Najpospolitszą rudą manganu jest piroluzyt. Mangan zastępuje często żelazo w krzemianach, samodzielnie tworzy głównie rudy tlenowe i wodorotlenowe, węglan $MnCO_3$, zwany dialogitem, i krzemian $MnSiO_3$ — rodonit. Tlenki i wodorotlenki odznaczają się typową szaro-czarną barwą i mają często domieszki Ba, Li, Co, Cu i Pb.

Najważniejsze złoża manganowe znajdują się przy wschodnim brzegu Morza Czarnego na krańcu łańcucha gór Kaukaskich, na półwyspie Kerczu, poza tym w Indiach, Brazylii, na Żłotym Wybrzeżu i w południowej Afryce. W Polsce złoża manganowe zostały odkryte niedawno w Górach Czywczynskich przez Kamieńskiego i Pazdrę, uczestników wyprawy naukowej prof. Tokarskiego. W kwarcytach i łupkach krzemionkowych występują tam na powierzchni około 2 km² tlenki manganu, dialogit i rodonit. Miąższość pokładów wynosi 5 do 10 m, zawartość Mn 14—40%.

Mangan jest to metal kruchy, biały z różowawym odcieniem; nie ma on dotąd zastosowania jako metal czysty. Za to jego stopy z żelazem: surowiec lustrzany (zawierający do 30% manganu) i ferromangan (30—80%) grają dużą rolę przy produkcji różnych gatunków stali. Dodatek 6—12% manganu czyni stal bardziej ciągliwą, twardą i wytrzymałą. Stal taka używana jest do wyrobu szyn, osi wagonowych itp.

Mangan łatwo ulega działaniu kwasów, tworzy przy tym sole manganowe, w których występuje jako pierwiastek dwuwartościowy. Mangan jest pierwiastkiem o bardzo szerokiej skali wartościowości. Jego związki wywodzą się od następujących tlenków



Sole manganowe są pochodnymi tlenku manganowego MnO . Ich kation $Mn(H_2O)_n^{++}$ posiada barwę bladuróżową. Wśród soli tych na wzmiankę zasługuje chlorek $MnCl_2$, siarczan $MnSO_4$ i azotan $Mn(NO_3)_2$.

Wszystkie krystalizują z roztworu jako sole uwodnione. Wodorotlenek sodowy lub potasowy, dodany do roztworu soli manganawych, strąca osad $Mn(OH)_2$ biały, brunatniejący w miarę utlenienia, to znaczy w miarę przemiany w wodorotlenki manganu o wyższej wartościowości (porównaj $Fe(OH)_2$). U.

Stapiając sproszkowany dwutlenek manganu z wodorotlenkiem i azotanem potasowymi, otrzymujemy ciemnozielony manganian potasowy K_2MnO_4 — sól nietrwałego kwasu H_2MnO_4 , pochodną tlenku MnO_3 . N. W manganianie mangan występuje jako pierwiastek niemetaliczny. Ciemnozielone jony dwuwartościowe MnO^{++}_4 trwalsze w zasadowym roztworze, w kwaśnym lub obojętnym przechodzą w jednowartościowe jony MnO'^+ różowo-fioletowe. Przemiana ta jest reakcją dalszego utlenienia. Powstaje nadmanganian potasu $KMnO_4$ — sól kwasu nadmanganowego $HMnO_4$, znana nam dobrze z chemii tlenu i chloru. Z reakcji krystalicznego nadmanganianu potasu i stężonego kwasu siarkowego otrzymujemy ciekły siedmiotlenek manganu Mn_2O_7 (bardzo niebezpieczny, wybuchowy). Nadmanganiany, różniąc się barwą od nadchloranów, przypominają je z wielu własności fizycznych i chemicznych. Nadmanganian potasu znany jest jako laboratoryjny odczynnik utleniający i jako środek dezynfekujący.

Mangan wspólnie z rzadkimi pierwiastkami mazurem i renem, odkrytymi w r. 1925 przez niemieckich uczonych Waltera Noddacka i panią Idę Tacke-Noddack tworzy lewą kolumnę grupy VII układu okresowego.

226. Chrom Cr.

Chrom, molibden, wolfram i uran tworzą lewą kolumnę grupy VI układu okresowego. Molibden i wolfram są to metale używane do wyrobu stali specjalnych. Uran rozpatrzmy w następnym rozdziale, jako pierwiastek promieniotwórczy. Tu zapoznamy się tylko z chromem.

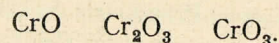
Chrom wykryty został w r. 1797 przez francuskiego chemika Vauquelin'a w minerale krokoicie z Berezowskiej kopalni na Uralu. Karminowo-czerwony ten minerał okazał się chromianem ołowiu $PbCrO_4$. Nazwa pierwiastka chrom wywodzi się od greckiego wyrazu $χρῶμα$ (barwa). Istotnie, wszystkie niemal związki chromu są kolorowe.

W przyrodzie chrom występuje przeważnie pod postacią chromitu $FeCr_2O_4$. minerału bardzo zbliżonego własnościami do magnetytu. Niewielkie ilości występują w chromianie ołowiu $PbCrO_4$, zwanym krokoitem. Może też chrom zastępować po części glin i żelazo w krzemianach. Złoża chromitu

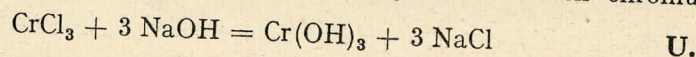
w Selukwe w Rodezji (pd. Afryka) dostarczają połowy produkcji światowej. Chromit występuje zawsze w skałach wybuchowych, bardzo ubogich w krzemionkę. W Nowej Kaledonii złoża chromitu towarzyszą wspomnianym już złożom krzemianu niklu. Niewielkich ilości chromitu dostarczają: wyspa Kuba, Kanada i Norwegia północna.

Odporny na działanie powietrza chrom łatwo rozpuszcza się w kwasach: solnym i siarkowym wydzielając wodór. U. Podobnie jak żelazo odporny jest na działanie kwasu azotowego. Ochronna warstwa otrzymywanego drogą elektrolizy chromu zabezpiecza żelazo od rdzewienia.

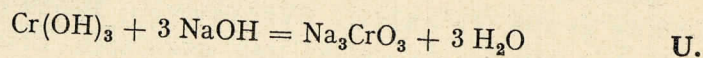
Związki chromu wywodzą się od tlenków



W związkach wywodzących się od tlenku CrO (związkach chromowych) chrom występuje jako pierwiastek o charakterze metalicznym, to znaczy mamy tu do czynienia z kationami Cr⁺. Sole chromawe otrzymuje się przez odtlenienie znacznie trwalszych soli chromu trójwartościowego. Jako pierwiastek trójwartościowy chrom, podobnie jak glin, posiada własności amfoteryczne. Jasnozielony tlenek Cr₂O₃ rozpuszcza się, zarówno w kwasach dając sole zielone lub fioletowe chromu trójwartościowego, jak w zasadach, przy tym tworzą się analogiczne do glinianów zielone chrominy. Gdy działamy wodorotlenkiem alkalicznym na chlorek chromowy CrCl₃ lub alun chromowy KCr(SO₄)₂·12 H₂O, strąca się początkowo koloidalny szaro-zielony wodorotlenek chromu



Nadmiar ługu powoduje rozpuszczenie się osadu: powstaje jasno-zielony chromin sodowy (porównaj glin)



Związki chromu trójwartościowego stapiane z zasadami i związkami silnie utleniającymi, jak KNO₃, KClO₃, zmieniając barwę na żółtą przemieniają się w chromiany. U.

Chromian potasowy K₂CrO₄ jest solą nietrwałego kwasu chromowego H₂CrO₄. Bezwodnik chromowy CrO₃ powstaje, gdy stężonym kwasem siarkowym działamy na nasycone roztwory chromianów lub dwuchromianów (patrz dalej). Z oziębionej mieszaniny wykrystalizują karminowo-czerwone kryształy CrO₃, bezwodnika kwasu chromowego. Jest to niezwykle silny środek utleniający. Chrom sześciowartościowy jest pierwiastkiem niemetalicznym, podobnie jak siarka, z którą występuje wspólnie w grupie VI układu okresowego.

Pod wpływem kwasu żółte chromiany przechodzą w pomarańczowe dwuchromiany. Dwuchromian potasowy K₂Cr₂O₇ używany jest do ogniw elektrycznych, w drukarstwie tkanin, w przemyśle fotograficznym, jest on solą nie istniejącego w stanie wolnym kwasu dwuchromowego H₂Cr₂O₇, którego bezwodnikiem jest ten sam tlenek CrO₃, co i kwasu chromowego H₂CrO₄. Domniemyamy kwas dwuchromowy możemy podać w postaci H₂O·2 CrO₃.

Jony CrO₄²⁻ i Cr₂O₇²⁻ zachowują się podobnie do jonów SO₄²⁻ i S₂O₇²⁻. Z solami baru i ołowiu dają one nierozpuszczalne osady. U.

Zasadowy chromian ołowiu PbCrO₄·Pb(OH)₂ używany jest jako farba (żółcień chromowa).

Pod wpływem środków odtleniających (H₂S, SO₂) dwuchromiany i chromiany przechodzą w sole chromu trójwartościowego, co łatwo możemy stwierdzić po zmianie barwy roztworu z pomarańczowej lub żółtej na zieloną. U.

Roztwór dwuchromianu potasowego w stężonym kwasie siarkowym, czyli tak zwana mieszanina chromowa, jest bardzo silnym środkiem utleniającym, używanym w laboratorium do mycia szklanych naczyń.

Działanie nadtlenu wodoru H₂O₂ na chromiany i dwuchromiany doprowadza do zmiany ich barwy na niebieską, co tłumaczymy sobie tworzeniem się w tym przypadku związków chromu jeszcze wyżej utlenionych niż chromiany i dwuchromiany.

Rozdział 24.

PIERWIASTKI PROMIENIOTWÓRCZE

227. Odkrycie promieniotwórczości uranu i toru.

W r. 1895 fizyk niemiecki W. C. Roentgen odkrył promienie niewidzialne dla oka, a jednak naświetlające płytę fotograficzną nawet po przejściu przez warstwę materii nieprzezroczystej dla zwykłego światła. Promienie te nazwał promieniami X. Rozchodzą się one od ścianek opatrzonej w elektrody rurki szklanej, napełnionej bardzo silnie rozrzedzonym gazem¹, wtedy gdy zastosujemy dostatecznie duże napięcie między elektrodami.

W r. 1896 francuski fizyk H. Becquerel zajął się poszukiwaniem, czy też ciała fosforyzujące, to znaczy takie, które po uprzednim naświetleniu promieniami słonecznymi wysyłają widzialne promienie, nie emitują również wysoce przenikliwych promieni Roentgena. Można

¹ ciśnienie gazu w rurce wynosić powinno kilka tysięcznych lub najwyżej setnych milimetra słupka rtęci.

to było sprawdzić, kładąc naświetlony promieniami słońca minerał lub preparat na płycie światłoczułej, owiniętej w czarny, nieprzezroczysty dla zwyczajnego światła papier, i po pewnym czasie wywołując płytę. Wśród badanych preparatów przypadkowo znalazła się pewna sól uranu. Wynik doświadczenia wypadł dodatnio. Płyta po wywołaniu zdradzała zarysy położonych kryształów. Któregoś dnia preparat nie naświetlony położony został na owiniętej w papier płycie i pozostawiony tak w szufladzie przez parę tygodni. Niespodziewanie i w tym przypadku płyta fotograficzna po wywołaniu okazała się zaczerniona. Becquerel przekonał się niebawem, że naświetlenie uprzednie nie stanowi przyczyny obserwowanego zjawiska. Promieniowanie preparatu nie było fosforescencją. Zbadana sól uranowa i, jak się później okazało, wszelkie inne związki uranu, jak również metaliczny uran, samorzutnie wysyłają niewidzialne dla oka promienie, wysoce przenikliwe, działające na światłoczułą płytę.

W r. 1897 pracująca w tym czasie w Paryżu pod kierownictwem Becquerela uczona polska, Maria Curie z domu Skłodowska rozpoczęła systematyczne poszukiwania innych promieniujących jak uran substancji,¹ podejrzewano bowiem, że radioaktywność nie może być wyłącznie cechą uranu i jego związków. W wyniku tych badań Skłodowska-Curie stwierdziła, że wśród znanych podówczas pierwiastków jeden jeszcze, a mianowicie tor wysyła takie same promienie jak uran.



Maria Skłodowska-Curie
1867–1934.

Moglibyśmy i my przekonać się o tym, kładąc na przeciąg doby owiniętą w czarny papier płytę fotograficzną na rozciętej i płasko rozłożonej siatce auerowskiej, takiej, jakiej używa się do lamp gazowych. Siatka ta zawiera tlenek toru ThO_2 . U.

Na propozycję Skłodowskiej-Curie zjawisko samorzutnego wysyłania niewidzialnych promieni nazwane zostało promieniotwórczością lub radioaktywnością. Pierwiastki obdarzone zdol-

¹ O życiu i pracy uczoney mówi książeczka A. Dorabialskiej: Maria Skłodowska-Curie i Piotr Curie. Biblioteczka Przyrodnicza rok 1935.

nością samorzutnego promieniowania — pierwiastkami promieniotwórczymi.

Do porównywania promieniowania metoda fotograficzna jako mało dokładna wkrótce ustąpić miała innej.

Powietrze, będące w zwyczajnych warunkach izolatorem elektrycznym, pod wpływem promieni wysyłanych przez substancje promieniotwórcze staje się przewodnikiem elektryczności, tym lepszym, im większe jest natężenie promieniowania. Zjawisko tłumaczymy sobie w ten sposób, że pod wpływem promieni ciał radioaktywnych cząsteczki gazu nabierają ładunku elektrycznego, jedne dodatniego, inne ujemnego.

Naładowany atom nazywamy jonem. Nazywamy również jonem naładowaną cząsteczkę lub zespół kilku cząsteczek. Jony gazowe, poruszając się w polu elektrycznym na podobieństwo jonów w roztworach, przenoszą elektryczność. Dzięki obecności jonów gaz staje się przewodnikiem elektryczności (prąd jonizacyjny).

Gdy pękiem nitek jedwabnych uderzymy kilka razy płytkę gumową, nitki poczną odpychać się wzajemnie, albowiem każda nabywa ładunku tego samego znaku (guma ładuje się elektrycznością przeciwnego znaku). Zbliżenie do silnie nastroszonych nitek preparatu promieniotwórczego powoduje opadanie nitek. Dzieje się to za sprawą pojawiających się w powietrzu jonów gazowych o ładunku przeciwnym ładunkowi nitek jedwabnych.

Przy danym napięciu między metalowymi płytkami, odizolowanymi od siebie warstwą suchego powietrza, natężenie prądu w obwodzie łączącym płytki będzie tym większe, im więcej w jednostce czasu powstaje jonów gazowych. Natężenie prądu jonizacyjnego będzie miarą promieniotwórczości preparatu, wprowadzonego do przestrzeni między płytkami.

Po zbadaniu szeregu związków uranu i związków toru Curie-Skłodowska doszła do przekonania, że promieniotwórczość jest cechą atomu pierwiastka i nie zależy od atomów innych pierwiastków z nim związanych. Natężenie promieniotwórczości jednego milimola związku jest proporcjonalne do zawartej w nim ilości pierwiastka promieniotwórczego.

Odwazona ilość wolnego uranu lub wolnego toru jest oczywiście silniej promieniotwórcza, aniżeli ta sama ilość gramów jakiegokolwiek związku uranu, względnie toru.

228. Odkrycie pięciu pierwiastków promieniotwórczych.

Badając promieniotwórczość różnych minerałów Curie-Skłodowska zauważyła, że blenda uranowa, inaczej blenda smolista albo uraninit, posiada zdolność promieniotwórczą kilkakrotnie większą niż metaliczny uran. Czyżby niezwykle radioaktywność tej rudy miała źródło w obecności domieszki innego, silnie promieniującego pierwiastka?

Ponieważ poza uranem i torem żaden inny ze znanych pierwiastków nie zdradzał własności radioaktywnych, pozostawało przypuszczenie, że mamy tu do czynienia z pierwiastkiem nieznanym, nowym.

W tym niezmiernie ciekawym etapie badań (kwiecień roku 1898) do pracy pani Curie-Skłodowskiej przyłączył się małżonek jej Piotr Curie. Oboje rozpoczęli poszukiwania w blendzie uranowej nowego pierwiastka, kombinując analityczne badania z pomiarem zdolności promieniotwórczej poszczególnych frakcji rozpuszczonej rudy. Te frakcje, które nie zdradzały własności promieniotwórczych, były odrzucane. Po paru miesiącach pracy państwo Curie otrzymali substancję blisko 400 razy silniej promieniującą od tlenku uranu, co ogłosili w lipcu r. 1898. Wydzielona została ta substancja razem z bizmutem. Na cześć kraju ojczystego Marii Skłodowskiej nowy pierwiastek otrzymał nazwę polonu (Po). W grudniu tegoż roku wykryty został nowy pierwiastek promieniotwórczy, który pod względem chemicznym podobny był do baru. Chlorek tego pierwiastka w ostatecznym wyniku analizy chemicznej towarzyszył chlorkowi baru; był on jednak gorzej od niego rozpuszczalny w wodzie. Wielokrotna krystalizacja roztworów obu chlorków i oddzielanie tych kryształów, które krystalizowały pierwsze, pozwoliło otrzymać tak bogatą w nowy pierwiastek mieszaninę chlorków, iż promieniowała ona 900 razy silniej od uranu. Nowy pierwiastek okazał się nieznanym dotąd, najcięższym pierwiastkiem rodziny wapniowców i został nazwany radem (Ra), czyli dawcą promieni. W ten sposób rad objął wolne 88. miejsce w układzie okresowym.

Ilości polonu były na razie zbyt małe, aby można było dokładnie określić jego własności chemiczne. Badania późniejsze pozwoliły umieścić ten pierwiastek w grupie VI układu okresowego na 84. miejscu, obok bizmutu, poniżej telluru.

W roku 1899 francuski badacz Debierne wykrywa jeszcze jeden dotąd nieznan pierwiastek, również promieniotwórczy, który towarzyszy w blendzie uranowej pierwiastkom ziem rzadkich. Podobieństwo nowego pierwiastka do lantanu każe go umieścić na wolnym 89.

miejsu układu, bezpośrednio po radzie a poniżej lantanu. Pierwiastek ten, nazwany przez Debierne'a aktynem (Ac), odkrył niezależnie od Debierne'a niemiecki uczony Giesel w roku 1902.

Preparaty promieniotwórcze otrzymane przez małżonków Curie w r. 1898 nie były czystymi związkami polonu i radu. Celem dokładnego zbadania zarówno własności promieni radu, jak własności samego pierwiastka, należało zdobyć większe ilości produktów niż te, które już zostały wydzielone dzięki zabiegom analitycznym i zagęszczone w drodze wielokrotnej krystalizacji. Duże ilości blendy smolistej przetwarzano w Jachymowie, dziś czeskim wówczas austriackim (Joachimstal), na związki uranowe używane do barwienia szkła i porcelany. Z przeprowadzonej analizy uraninitu wynikało, że pierwiastki promieniotwórcze powinny występować obficie w odpadkach fabrykacji uranu niż w samej rudzie. Małżonkowie Curie uzyskali od rządu austriackiego z zakładów Jachymowskich kilka ton odpadków i po dwóch latach uciążliwej pracy, wykonanej w wyjątkowo trudnych warunkach, otrzymali w r. 1902 pierwszy preparat czystego chlorku radu, ważący 0,1 grama. Preparat dał uczonej możliwość oznaczenia ciężaru atomowego radu (226,45). Dzisiaj przyjęta wartość ciężaru atomowego radu wynosi 226,05.

W trakcie badań radu państwo Curie zauważyli, że powietrze stykające się z preparatami radu samo staje się radioaktywne. Zjawisko to wytłumaczył w r. 1900 niemiecki uczony Dorn, dowodząc, że z promieniowaniem radu idzie w parze tworzenie się pewnego gazu promieniotwórczego. Gaz ten początkowo nazwano emanacją radową, dziś nazywamy go radonem (Rn). W roku 1910 Ramsay i Gray oznaczyli gęstość emanacji, a z gęstości (§ 58) obliczyli jej ciężar atomowy (około 223). Dziś przyjęta wartość wynosi 222. Ten ciężki gaz jest substancją chemicznie nieczynną. Mamy w nim przedstawiciela gazów szlachetnych. Przypada mu 86. miejsce w układzie okresowym, poniżej ksenonu.

Znacznie już później, bo w r. 1918, dwoje uczonych niemieckich: O. Hahn i pani Liza Meitner a jednocześnie dwóch angielskich: Soddy i Cranston wykrywają w odpadkach fabrykacji związków uranu promieniotwórczy pierwiastek, którego własności odpowiadały przewidzianym własnościom brakującego, najcięższego pierwiastka grupy V. Pierwiastek ten nazwany został protoaktynem (Pa).

Z siedmiu wolnych miejsc, pozostawionych w układzie okresowym pomiędzy bizmutem a torem, torem a uranem — pięć miejsc objęły w dwudziestolecu 1898—1918 pierwiastki promieniotwórcze: polon, rad, aktyn, radon i protoaktyn.

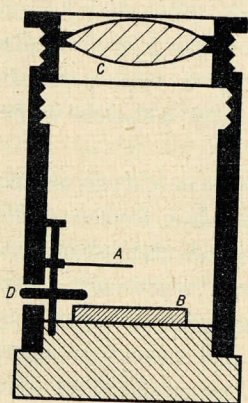
229. Czym są promienie wysyłane przez pierwiastki radioaktywne?

Pierwszym przejawem promieniotwórczości, jaki został zauważony podczas badania preparatów uranu i toru, było, jak mówiliśmy, działanie chemiczne promieni na płytę fotograficzną, drugim — zdolność jonizacyjna promieni. Wykrycie pierwiastków o silniejszej radioaktywności pozwoliło zauważyć inne przejawy. Promienie padając na pewne minerały lub preparaty wywołują ich świecenie, czyli fluorescencję. W ten sposób wśród minerałów naturalnych fluoryzuje wilemit Zn_2SiO_4 , wśród związków otrzymywanych sztucznie platynocyjanek baru $\text{BaPt}(\text{CN})_4$ i siarczek cynku ZnS , zwany blendą Sidot'a.

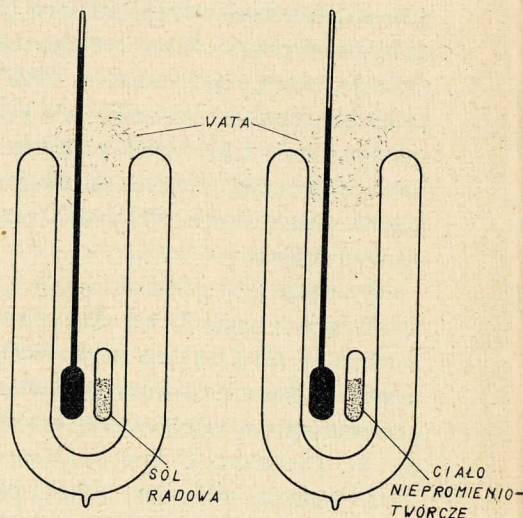
Doniosłą zdobyczą naukową było stwierdzenie, iż świecenie nie odbywa się w sposób ciągły. Jeżeli dostatecznie silny preparat promieniotwórczy wzięty jest do doświadczenia w bardzo drobnej ilości, powierzchnię zaś ekranu fluoryzującego oglądamy w ciemności przez lupę, widzimy wtedy drobne pojedyncze światełka, czyli scyntylacje.

Przyrząd zwany spintaryskopem (rys. 150) umożliwia obserwację opisanego zjawiska.

Wykryty został jeszcze inny nie mniej ważny przejaw promieniotwórczości. Preparaty promieniotwórcze są stale cieplejsze od otoczenia (rys. 151). Wydzielają one ciepło. Pomiary Piotra Curie i Laborde'a dowiodły, że 1 g radu wydziela w ciągu godziny powyżej stu kalorii.



Rys. 150. Spintaryskop Crookes'a. A — igła z odrobiną preparatu promieniotwórczego na końcu. B — ekran fluoryzujący. C — soczewka powiększająca. D — śruba służąca do nastawiania odległości preparatu od ekranu.



Rys. 151. Doświadczenie Curie i Laborde'a. Lewy termometr wskazuje wyższą temperaturę od temperatury otoczenia, wskazywanej przez prawy termometr.

Ilość ta mogłaby się nam wydać niewielką. Jeżeli jednak zważymy, że wydzielanie się ciepła przebiega nieustannie i w ciągu stuleci z nie-słabnącą prawie siłą, zrozumiemy, iż całkowita ilość ciepła, jaką w dowolnym tempie wydzieli nasz preparat, jest kilkaset tysięcy razy większa niż ciepło spalania 1 g wodoru (34 150 kal.), to najwyższe w przeliczeniu na gram, znane ciepło reakcji chemicznej.

Energia promieni radu przemienia się w ciepło, powiększając temperaturę materii, która otacza promieniujące atomy. W myśl zasady zachowania energii, energia promieni substancji radioaktywnej, jak wszelki inny rodzaj energii, nie może powstawać z niczego. Musi ona mieć swoje źródło w egzotermicznej przemianie atomu pierwiastka promieniotwórczego, skoro radioaktywność jest jego własnością. Jakiegoż rodzaju może być ta przemiana?

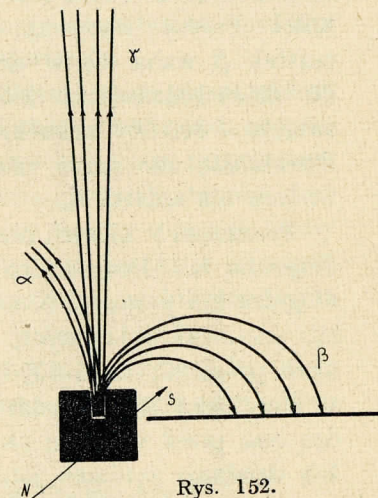
Odpowiada nam na to analiza wysyłanych przez rad promieni.

Jeżeli dawno spreparowane kryształy chlorku radu umieścimy w otwartym, ołowianym cylinderku pomiędzy biegunami dwóch elektromagnesów, tak aby północny biegun jednego znalazł się przed, a południowy drugiego za preparatem (rys. 152), wtedy wychodząca z otworu cylindra wiązka promieni zostaje działaniem pola magnetycznego rozszczepiona na trzy części. Pokazuje to schematyczny rys. 152. Podobny właśnie obraz otrzymujemy na płycie fotograficznej, umieszczonej w poprzek linii pola i zwróconej emulsją ku preparatowi.

Pewna część promieni zostaje ugięta i odchylona w lewo, inna zagięta w prawo, część zaś promieni nie zmienia kierunku. Za Rutherfordem promienie pierwszego rodzaju nazywamy promieniami α , drugiego promieniami β , trzeciego promieniami γ .

Fizyka poucza, że w taki sam sposób, jak promienie α , odchylane są przez magnes szybko poruszające się cząstki materialne, obciążone dodatnim ładunkiem elektrycznym, zaś w taki sam sposób, jak promienie β , odchylane są cząstki materialne, niosące ładunek ujemny.

Blizsze badania, w których zakres wchodzić tu nie możemy¹, dowiodły, że promienie α istotnie należy rozumieć jako strumień szybko pędzących cząstek, cztery razy cięższych od atomu wodoru, niosących każda dwa elementarne (najmniejsze) ładunki elektryczności do-



Rys. 152.

¹ Obszerniej o tym w książce S. Pleśniewicza „Klasyfikacja pierwiastków chemicznych“ wyd. nakł. Polsk. Twa Chem.

datniej. Szybkość ich wynosi kilkanaście do dwudziestu kilku tysięcy kilometrów na sekundę.

Poruszając się w środowisku gazowym tracą cząstki α swoją energię głównie na jonizację napotkanych cząsteczek gazu. W normalnych warunkach ciśnienia (760 mm) i w temperaturze pokojowej (15°) już po przebyciu kilku centymetrów drogi promienie α gasną, to znaczy cząstki α tracą swą wielką szybkość i ładunek elektryczny, przeistaczając się przy tym, jak to stwierdzili Rutherford i Royds w 1909 roku, w atomy helu ($\text{He} = 4,002$).

Cząstki α przechodzą przez bardzo cienkie warstwy szkła (grubości około $\frac{1}{300}$ mm) i cieniutkie folie metalowe. Uderzenie jednej cząstki α o ekran powleczone siarczkiem cynku wywołuje jedną scyntalację.

Odkrycie cząstek α dało nam po raz pierwszy możliwość obserwowania zjawiska, w którym czynną rolę gra pojedynczy atom.

Badania J. J. Thomsona i innych uczonych wyjaśniły, iż promienie β są w rzeczywistości strumieniem cząstek naładowanych ujemnie. Masa tych cząstek jest blisko 1840 razy mniejsza od masy atomu wodoru. Niosą one każda po jednym tylko ładunku elektryczności. Fizycy nazywają takie cząstki elektronami. Szybkość cząstek β waha się w dość szerokich granicach: od jednej trzeciej do dziewięćdziesięciu kilku setnych szybkości światła (szybkość światła = 300 000 km/sec). Cząstki β słabo tylko jonizują powietrze. Przechodzą one przez znacznie grubsze, do 100 razy, warstwy powietrza niż cząstki α .

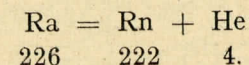
Promienie γ niczym nie odróżniają się od widzialnego światła tylko długością fali. Długość ich fali jest około dziesięciu razy mniejsza od długości fali promieni X i około stu tysięcy razy mniejsza od długości fali promieni widzialnych. Szybkość ich równa się szybkości widzialnych promieni, czyli 300 000 km/sec. Są one najbardziej przenikliwe ze wszystkich trzech rodzajów promieni ciał radioaktywnych. Przechodzą one przez warstwę ołowiu kilkudziesięciocentymetrowej grubości. Ich działanie zarówno jonizacyjne, jak chemiczne jest bardzo intensywne. Na kliszę fotograficzną działają równie silnie jak promienie Roentgena.

230. Rozpad atomu i szeregi rodowe pierwiastków promieniotwórczych.

W roku 1903 już dobrze znany był fakt, iż preparatom radu stale towarzyszy emancja radu, radon. W tymże czasie Ramsay i Soddy pierwsi przeprowadzili obserwacje przemiany cząstek α w atomy helu.

Zachętę do badań dawała stwierdzona stała obecność helu w minerałach promieniotwórczych.

W r. 1903 na podstawie nagromadzonego przez siebie i innych badaczy materiału doświadczalnego uczeni angielscy Sir Ernest Rutherford i Frederick Soddy wprowadzają do nauki hipotezę rozpadu promieniotwórczego: zjawiska promieniotwórcze polegają na dezintegracji, czyli rozpadzie atomów. Oni pierwsi też podają równanie przemiany radu:



Jedynie hipoteza rozpadu zdoła wytłumaczyć genetyczny związek, istniejący pomiędzy radem, radonem i innymi pierwiastkami radioaktywnymi.

Wbrew założeniom Daltona atomy najcięższych pierwiastków układu okresowego nie są wieczne. W tempie powolniejszym lub szybszym atomy te ulegają nieuniknionemu rozpadowi. Szybkość rozpadu jest cechą charakterystyczną dla danego pierwiastka. Mówiąc o rozpadzie lub obrazowo o „śmierci” atomów rozważanego pierwiastka, możemy również obrazowo mówić o „życiu” tegoż pierwiastka.

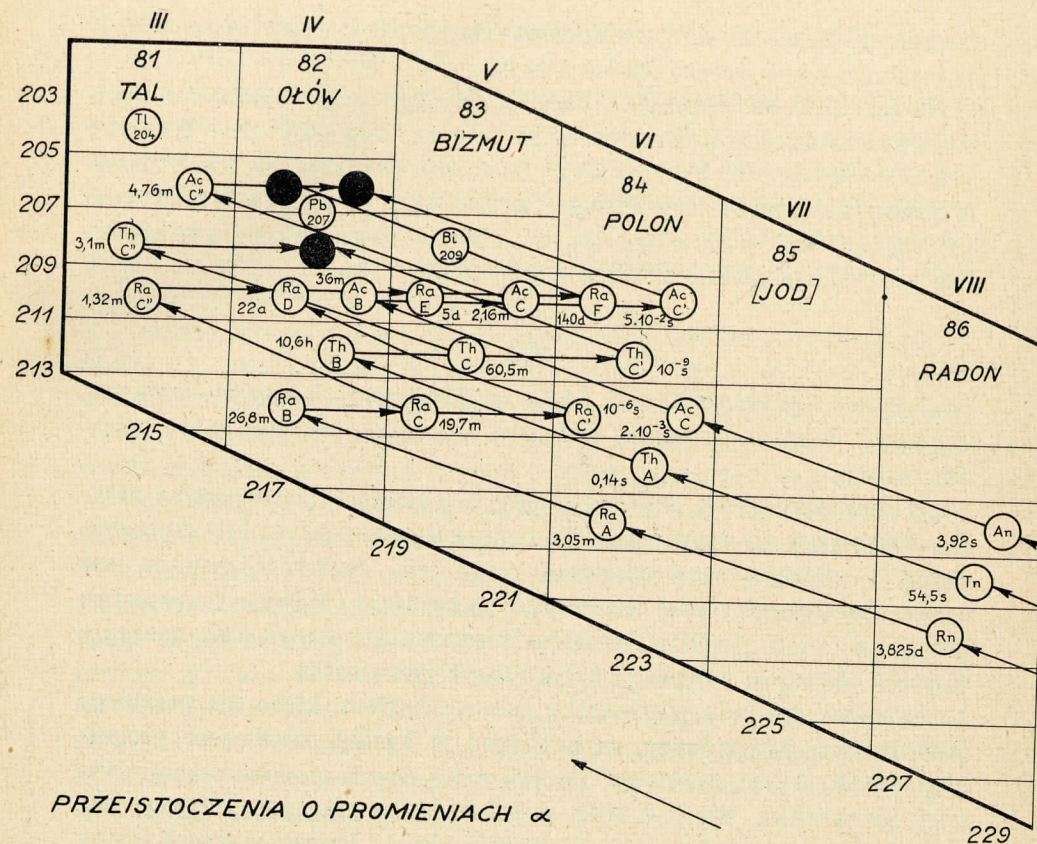
Szybkość rozpadu pierwiastka jest zjawiskiem, które nie przebiega jednostajnie. Stwierdzono, że szybkość w każdej chwili jest proporcjonalna do ilości „żyjących” jeszcze w tej chwili atomów rozpatrywanego pierwiastka. Nie jest stałą w czasie liczba ginących atomów, lecz stałą w danej chwili jest wartość ułamka, który tworzy stosunek liczby atomów ginących do całkowitej liczby atomów pierwiastka w tej samej chwili. Jako dogodną skalę porównań obrano czas, w którym liczba atomów rozważanego pierwiastka spada do połowy (§ 17).

Czas ten dla różnych pierwiastków różny nazywamy okresem połówkowym pierwiastka. Zmierzono okres poznanych pięciu pierwiastków promieniotwórczych (tablica 32).

Tablica 32. Okresy połówkowe U, Th, Po, Ra, Ac, Rn.

Pierwiastek	Okres połówkowy
Uran (U)	4,4 miliardów lat
Tor (Th)	18 miliardów lat
Polon (Po)	140 dni
Rad (Ra)	1590 lat
Aktyn (Ac)	ok. 13,5 lat
Radon (Rn)	3,825 dni

Oczywiście, mówiąc, że z ogólnej ilości na przykład 0,1 g radu posiadanego w danej chwili połowa, czyli 0,05 g zniknie za 1590 lat, nie



PRZEISTOCZENIA O PROMIENIACH α

— — — — — β

RZĘDNE — CIĘŻARY ATOMOWE

ODCIĘTE — LICZBY ATOMOWE

LICZBA OBOK KÓŁKA OZNACZA OKRES POŁÓWKOWY

Rys. 153.

chcemy przez to powiedzieć, że po upływie nowych 1590 lat zniknie druga połowa. Po upływie tego czasu zginie połowa 0,05 grama, czyli 0,025 g radu. Po upływie jeszcze 1590 lat rozpadnie się 0,0125 g radu itd.

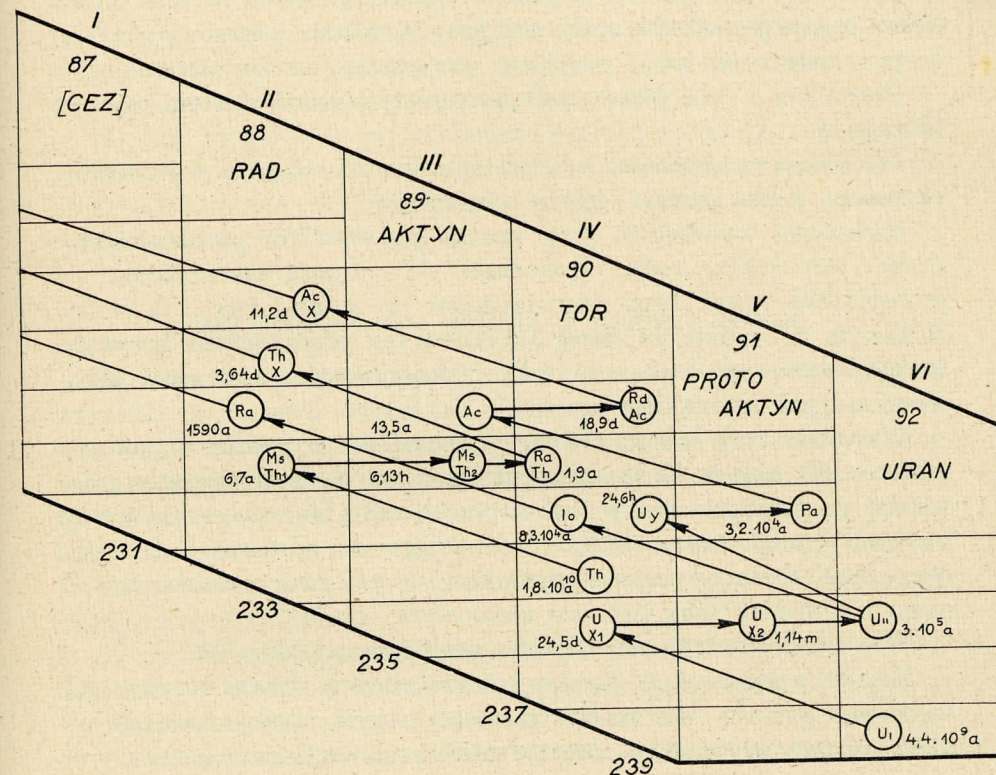
Pierwiastek promieniotwórczy charakteryzują przede wszystkim dwie cechy: okres połówkowy i rodzaj wysyłanych promieni (promienie α , promienie β).

Od r. 1898 do czasów dzisiejszych odkryto czterdzieści z górą odrębnych pierwiastków promieniotwórczych. Wiemy, iż układ okresowy

Tablica 33.

PIERWIASTKI PROMIENIOTWÓRCZE

PRAWO PERIODYCZNE (SODDY'EGO)



Rys. 153.

w żadnym razie nie przewiduje czterdziestu kilku miejsc wolnych pomiędzy Bi i Th, Th i U. Wypadło umieszczać na jednym miejscu układu po kilka pierwiastków promieniotwórczych. Rozpoznawanie nowych pierwiastków odbywało się niezwykle czułą metodą — elektroskopową. Ilości otrzymywanych pierwiastków nowych były często tak małe, że leżały poza zasięgiem jakichkolwiek badań chemicznych. Cóż rozstrzygało o umieszczeniu danego pierwiastka w tej a nie innej grupie układu? Otóż rozważanie stosunków łączących ze sobą kilkana-

ście poznanych na początku pierwiastków promieniotwórczych pociągnęło za sobą wykrycie prawa, które harmonijnie objęło wszystkie inne pierwiastki od tej chwili poznawane. Prawo to nosi nazwę prawa przesunięć.

Odkryli je w r. 1913 niezależnie od siebie Soddy i Russel, uczeni angielscy i również niezależnie od nich, urodzony w Warszawie radiolog monachijski, Kazimierz Fajans. Prawo to głosi:

Przemiana pierwiastka połączona z emisją cząstki α , czyli przemiana α daje pierwiastek nowy, położony w układzie okresowym o dwa miejsca wstecz (w lewo) względem pierwiastka macierzystego.

Przemiana β daje pierwiastek przesunięty o jedno miejsce naprzód (w prawo).

Przemiana α sprowadza spadek ciężaru atomowego o 4 jednostki, przemiana β nie zmienia ciężaru atomowego.

Radiologia wyodrębnia trzy szeregi pierwiastków promieniotwórczych, trzy jakby rody, wywodzące się z trzech pierwiastków — protoplastów rodu. Tymi pierwiastkami są uran, tor i aktyn. Możliwym się wydaje, że szereg aktynowy jest odgałęzieniem bocznym szeregu uranowego, zwanego także uranoradowym szeregiem, albowiem rad jest potomkiem uranu.

Wszystkie trzy szeregi rodowe pierwiastków wygasają na jednym miejscu (82) układu okresowego, należące zaś do tych szeregów pierwiastki po przebyciu serii przemian przeistaczają się ostatecznie w trzy pierwiastki niepromieniotwórcze, nie dające się odróżnić pod względem chemicznym od zwyczajnego ołowiu, a jednak różniące się od niego i pomiędzy sobą ciężarem atomowym.

Wzajemne stosunki pierwiastków przedstawia tablica 33.

Z tablicy widzimy, że na tym samym miejscu układu okresowego, w obrębie jednego rzec można gatunku materii, istnieje niekiedy po kilka odmian pierwiastka, identycznych pod względem chemicznym, różniących się jednak pomiędzy sobą wartością ciężaru atomowego.

231. Izotopia pierwiastków.

Pierwiastki o różnym ciężarze atomowym, zajmujące to samo miejsce w układzie okresowym, nazwane zostały izotopami (*ἰσος* równy, ten sam, *τόπος* miejsce), zaś zjawisko występowania odmian izotopią.

Wkrótce po rozpoznaniu izotopii pierwiastków promieniotwórczych uczeni angielscy Thomson i Aston odkryli izotopie neonu (rok 1912). Okazało się, że atomy neonu nie posiadają wszystkie jednakowego ciężaru. Ciężar atomowy neonu równy 20,183 jest w rzeczywistości

wypadkową ciężaru atomowego licznych atomów o masie 20, mniej licznych atomów o masie 22, i bardzo nielicznych atomów o masie 21 raz większej od masy atomu wodoru.

Badania Astona wyjaśniły, że wbrew założeniu daltonowskiemu zaledwie kilka pierwiastków możemy uważać za zbiór atomów o jednokowej masie (na przykład sól, skand, itr). Przeważająca większość pierwiastków składa się z atomów o różnej masie, innymi słowy każdy z nich stanowi mieszaninę kilku izotopów.

Stalność ciężaru atomowego pierwiastka, pobranego z najprzeróżniejszych miejsc otaczającego nas świata i z różnych związków, mówi o doskonałym wymieszaniu jego odmian (izotopów).

Wydaje się wysoce prawdopodobnym przypuszczenie, iż tak dokładne wymieszanie atomów podobnych do siebie chemicznie a różnych masą zaszło w czasach, gdy materia ziemi naszej była cała w stanie gazowym.

232. Nowoczesne pojęcia o budowie atomu.

W roku 1815 lekarz angielski Prout wyraził przypuszczenie, że wszystkie pierwiastki chemiczne zbudowane są z tej samej materii. Upatrywał on w wodrze prątworkiwa wszystkich pierwiastków. Aby jednak przypuszczenie to można było uznać za słuszne, ciężar atomowy każdego pierwiastka powinien być, zdawało się, równy wielokrotności ciężaru atomowego wodoru. W rzeczywistości tak nie jest. Dokładne oznaczenia ciężaru atomowego dały liczby odbiegające od oczekiwanej prawidłowości.

W czasach, gdy powstał układ okresowy, myśl o jedności materii nie miała zwolenników w świecie uczonych, jednak samo podobieństwo i stopniowanie własności pierwiastków w obrębie tej samej grupy układu okresowego mogło przemawiać za jednolitością budowy atomów materialnych.

Hipoteza Prouta miała odżyć dopiero w sto lat po jej wypowiedzeniu.

Cząstki α mogą przechodzić przez folie metalowe. Odchylenia, jakich przy tym doznają w swym biegu, nasunęły Rutherfordowi w r. 1909 wyobrażenie atomu jako sfery, w której dookoła środkowo położonego i dodatnio naładowanego jądra krążą w wielkich (w stosunku do wymiarów jądra) odległościach elektrony (jak planety dookoła słońca). Sfera atomowa posiada średnicę równą średnicy najodleglejszego od jądra toru elektronowego.

Jądro atomu wodoru nazwał Rutherford protonem.

Atom wodoru przedstawia układ najprostszy. Składa się on z położonego centralnie i naładowanego jednym elementarnym ładunkiem dodatnim protonu i krążącego dookoła niego elektronu o masie 1840 razy mniejszej od masy protonu i o ładunku równym ładunkowi protonu, lecz ujemnym.

W roku 1914 współpracownik Rutherforda Marsden stwierdził, że cząstki α o sporej szybkości, przechodząc przez wodór wznecają osobiłwe promieniowanie, które po bliższym zbadaniu okazało się promieniowaniem protonowym. Spotkanie cząstki α z jądrem atomu wodoru powoduje wyrzucenie protonu z jego własnej sfery atomowej. Zostało udowodnione istnienie protonu jako „cząstki H”.

W roku 1919 Rutherford i jego współpracownicy stwierdzili, że podobne promieniowanie „H” (czyli protonowe) powstaje podczas ostrzeliwania azotu szybkobieżnymi cząstkami α . W ten sposób proton rozpoznany został jako składnik jądra atomowego azotu, a wkrótce potem jako składnik jądra atomowego boru, fluoru, sodu, glinu i fosforu.

Inne wtórne promieniowanie, wywołane naświetlaniem promieniami α , wykryte zostało w r. 1932 dla litu, berylu, boru, fluoru, sodu, magnezu i glinu przez angielskiego uczonego Chadwicka. Różni się ono od protonowego olbrzymią przenikliwością. Jest to promieniowanie cząstek o masie prawie równej masie protonu, lecz nie naładowanych a przez to nie odchylanych działaniem pola elektrycznego i magnetycznego. Chadwick nazwał te cząstki neutronami. Można przypuszczać, że są to ciała powstałe ze ścisłego spojenia protonu i elektronu.

W dzisiejszym stanie wiedzy przypuszczamy, iż jądro każdego atomu składa się z protonów i neutronów. Masa jądra atomowego praktycznie równa się masie samego atomu (masa elektronu jest 1840 razy mniejsza od masy atomu wodoru). Ogólna liczba protonów i neutronów decyduje o masie atomowej izotopu.

Tak więc cząstka α składa się z dwóch protonów i dwóch neutronów i niesie dwa elementarne ładunki dodatnie.

Atom helu o masie 4,002 jest układem obojętnym, złożonym z jądra atomowego (mieści ono w sobie dwa protony i dwa neutrony) i dwóch elektronów znajdujących w zewnętrznej sferze atomu. Cząstka α przeistaczając się w atom helu musi stracić swoją szybkość i pobrać od otoczenia dwa elektrony.

Ponieważ o ładunku dodatnim jądra atomowego decyduje liczba protonów znajdujących się w jego jądrze, i następnie ponieważ atom jest układem elektrycznie obojętnym, zewnętrzna sfera mieścić powinna tyle

elektronów, ile protonów zawiera jądro atomowe. Liczbę tę utożsamiamy z kolejną liczbą pierwiastka w układzie okresowym.

Masą atomową izotopu nazywamy stosunek masy atomu izotopu do masy atomu wodoru. Oznaczmy ją symbolem M , liczbę protonów znakiem P , liczbę neutronów symbolem N ; wtedy

$$M = P + N.$$

Na przykład atom uranu o masie = 238 zawiera 92 protony i 146 neutronów w jądrze, a w sferze zewnętrznej posiada on 92 elektrony.

Po wprowadzeniu przez Rutherforda planetarnego modelu atomowego duński uczoney Niels Bohr zbudował teorię promieniowania świetlnego tłumacząc widmo pierwiastka (§ 85) samorzutną odbudową równowagi sfery elektronowej jego atomów, zakłóconej bodźcem zewnętrznym.

W roku 1914 W. Kossel zakłada, że elektrony sfery zewnętrznej rozmieszczone są dookoła jądra atomowego grupami.

Wartościowość pierwiastka i jego położenie w tej lub innej grupie układu okresowego wiąże się w dzisiejszym stanie nauki z liczbą elektronów najzewewnętrzniejszej grupy elektronowej atomu. Gdy ta równa się ośmiu, atom posiada najwyższą symetrię i nie zdradza dążności ani do pobierania elektronów od innych atomów, ani do oddawania ich innym atomom. Taką właśnie budowę posiadają w grupie VIII atomy argonowców. Zewnętrzna grupa atomu typowego pierwiastka I grupy układu zawiera 1 elektron. Oddając ten elektron innemu atomowi atom pierwiastka I grupy staje się jednowartościowym jonem dodatnim o symetrii właściwej atomowi najbliższego gazu szlachetnego. Atom typowego pierwiastka VII grupy posiada w najzewewnętrzniejszej warstwie 7 elektronów. Dobierając 1 elektron od innego atomu nabywa również on (jako jednowartościowy jon ujemny) symetrii właściwej atomowi gazu szlachetnego. Atom pierwiastka grupy II układu okresowego, oddając dwa elektrony, łatwo tworzy dwuwartościowy jon dodatni, podobnie atom pierwiastka VI grupy, na przykład S, zdobywając dwa elektrony tworzy dwuwartościowy jon ujemny S⁻. Od litu do neonu atom poza zmianą budowy jądra atomowego wzbogaca przy każdym przejściu od jednej grupy układu okresowego do następnej, najbardziej zewnętrzną swą sferę o jeden elektron, po czym, zachowując ośmioelektronową budowę ukończonej warstwy, rozpoczyna przy przejściu od sodu do argonu budowę nowej grupy elektronowej podług tego samego planu.

Zewnętrzna sfera atomu charakteryzuje atom w zjawiskach emisji widma i w zjawiskach chemicznych. Procesy promieniotwórcze wiążą się z budową i większą lub mniejszą trwałością jądra atomowego.

W roku 1932 Anderson wykrywa elektron dodatni równy masą i ładunkiem elektronowi ujemnemu.

Cztery korpuskuły (ciałka): elektron ujemny, proton, neutron i elektron dodatni są to, jak dziś sądzić można, cztery ostateczne, najdrobniejsze składniki materii. Z tych to subatomowych ciałek zbudowane są wszystkie atomy.

Dodatek

ZAGADNIENIA Z MINERALOGII I GEOLOGII

233. Nauka o ziemi, w najogólniejszym ujęciu, zawiera w sobie cały szereg rozmaitych możliwości traktowania tego samego przedmiotu, tego samego zjawiska. Różne też mogą być jej cele: począwszy od zupełnie idealnej żądzy zaspokojenia ciekawości naukowej, aż do zupełnie praktycznego dążenia do zdobycia najlepszych i najtańszych surowców, najlepiej nadających się do przeróbki. Obydwa te kierunki uzupełniają się nawzajem i nie raz zdarza się, że prace, przedsięwzięte bez żadnych myśli o zastosowaniach, otwierają rozległe i niespodziewane możliwości praktyczne.

Trzy nauki: mineralogia, petrografia i geologia zajmują się specjalnie kwestiami, tyjącymi się dostępnej naszym badaniom skorupy ziemskiej. Posługują się one metodami zapożyczonymi i przyswojonymi z innych dziedzin nauk przyrodniczych i bez tych metod nie dałyby sobie rady. Mineralogię interesuje przede wszystkim sprawa własności chemicznych i fizycznych, sposobu powstawania i występowania, kształtów zewnętrznych i budowy wewnętrznej poszczególnych minerałów, tj. substancji prostych i związków chemicznych, występujących samoistnie w skorupie ziemskiej. Za dobrze poznany minerał, zasługujący już na to, aby go wprowadzić do mineralogii, uważamy taki, dla którego na podstawie rozbioru chemicznego udało się ustalić dokładnie wzór chemiczny, a na podstawie badań fizycznych — jego własności takie, jak barwę, barwę rysy, połysk, przezroczystość, współczynniki załamania światła i inne własności optyczne, łupliwość, przełam, twardość, ciężar właściwy, postać kryształów i wynikające z niej inne dane krystalograficzne. Dla wielu minerałów udało się już poza tym ustalić typ sieci przestrzennej, według którego rozmieszczone są jony w kryształach. Liczba minerałów, które można uważać za dostatecznie oznaczone, wynosi mniej więcej 2000. Jest to względnie niewiele w porównaniu z wielką liczbą związków otrzymanych sztucznie w chemii, tym bardziej, że liczba minerałów, z których składają się skały, niewiele przekracza setkę, a liczba najważniejszych minerałów skałotwórczych ogranicza się do kilkunastu. Odkrycie nowego minerału polega na tym, że badacz zauważy jakieś cechy szczególne lub stwierdza pewną kombinację cech, jaka mu nie jest dotychczas znana, przeprowadza badanie i przekonywa się, że rzeczywiście znalazł coś nowego. Częściej dziś jednak odkrywa się minerały takie, które są raczej nowymi odmianami minerałów już dawniej znanych, np. nowy augit, mający skład chemiczny odmienny od dotychczas zbadanych.

Nie wszystkie minerały mogą być wszechstronnie zbadane. Nadają się do tego przede wszystkim te, które występują w dużych kryształach i są do-

statecznie jednolite. Wielu metod fizycznych nie można w ogóle stosować, jeżeli ma się do dyspozycji tylko małe kryształy; dokładna analiza chemiczna wymaga również sporych ilości materiału zupełnie czystego, jeżeli jej wynik ma mieć naukową wartość. Toteż obok minerałów tak doskonale zbadanych, jak np. kwarc, kalcyt, sól kamienna, spotykamy w mineralogii takie, o których na razie można podać tylko skąpe wiadomości.

Do rozpoznawania minerałów już w nauce zbadanych służą różne środki pomocnicze, a szczególnie zestawienie typowych własności pod postacią tablic do oznaczania minerałów.

Chodzi tu przede wszystkim o szereg cech i własności fizycznych, które dają się oznaczyć bez stosowania trudniejszych metod ani przyrządów. Kształt kryształów, o ile są one widoczne, sposób skupienia, łupliwość i przełam, barwa, połysk metaliczny lub niemetaliczny, barwa rysy, czyli śladu, jaki pozostawia badany minerał na szorstkiej płytce porcelanowej i wreszcie twardość — stanowią te najprostsze cechy, po których już można rozpoznać wiele minerałów. Do oznaczania twardości służy tzw. skala twardości z 10 minerałów coraz twardszych, którymi staramy się zrysować badany okaz. Są to:

Tw. 1. Talk	6. Ortoklaz
2. Sól kamienna	7. Kwarc
3. Kalcyt	8. Topaz
4. Fluoryt	9. Korund
5. Apatyt	10. Diament

Przy pewnej wprawie można oznaczać twardość jeszcze prostszymi środkami: minerały stopnia 1 i 2 dają się rysować paznokciem, do stopnia 5 — szczyrykiem lub szpilką, od 6 wzwyż już same rysują szkło i to tym łatwiej, im minerał jest twardszy.

Bardzo cenną okazuje się tzw. analiza dmuchawkowa, polegająca na tym, że poddajemy próbkę badanego minerału na węglu drzewnym działaniu utleniającego lub redukującego płomienia dmuchawki. Dmuchawka składa się po prostu ze świecy lub lampki olejnej i zagiętej rurki, przez którą wdmuchujemy powietrze do płomienia. Za pomocą tego prymitywnego przyrządu możemy wywołać powstanie kolorowych lub białych nalotów na węglu lub, stapiając minerał z sodą, wytapiamy kulkę metalu, np. ołowiu z galeny. Niekiedy znów wystarczy ogrzać minerał nad palnikiem gazowym w rurce szklanej z jednego końca zatopionej, aby zauważyć czy to wydzielanie się pary wodnej, czy powstawanie charakterystycznych nalotów: np. opał odróżnimy od chalcedonu po tym, że z opalu wydziela się para wodna i skrapla w górnej, chłodniejszej części rurki, podczas gdy chalcedon, jako nie zawierający wody, tego zjawiska nie daje. Minerały zawierające arsen dają w tych warunkach tzw. lustro arsenowe (patrz dośw. 81, § 153), z wielu siarczków wydziela się (sublimuje) siarka itd. Przez stapianie proszku minerału z boraksem lub fosforanem sodu i amonu w oczku z drucika platynowego otrzymujemy tzw. perłę boraksową lub fosforanową, odpowiednio zabarwioną związkami metalu, zawartymi w minerale itp. Bada się również łatwość rozpuszczania się minerałów w kwasach na zimno i na gorąco.

Próby te służą do możliwie szybkiego oznaczania minerałów. Do badań szczegółowszych zaliczyć należy przede wszystkim metody analizy chemicz-

nej, jakościowej i ilościowej, które muszą być przystosowane do rozpuszczalności danego minerału. Tak np. większość soli rozpuszcza się w wodzie, węglany rozkładają się pod działaniem kwasów, krzemiany przeważnie tylko w kwasie fluorowodorowym; minerały nie rozpuszczające się w kwasach trzeba stapiać z sodą i dopiero potem rozkładać stop kwasem. Otrzymane w ten sposób roztwory poddaje się szczegółowemu rozbiorowi chemicznemu.

Wynik analizy ilościowej musi być przeliczony na wzór chemiczny minerału.

Na składzie chemicznym minerałów oparty został cały system ich podziału, czyli systematyka mineralogiczna. Okazało się bowiem, że najlepszy porządek logiczny otrzymujemy wtedy, gdy zestawimy razem związki tego samego typu, np. sole tych samych kwasów a różnych metali, lub tlenki różnych pierwiastków.

Klasy systematyki mineralogicznej, w różnym zresztą porządku przez różnych mineralogów podawane, obejmują zatem:

- | | |
|------------------------------------|---------------------------------|
| 1. Pierwiastki (substancje proste) | 6. Solowce |
| 2. Siarczki | 7. Siarczany |
| 3. Tlenki | 8. Chromiany i związki pokrewne |
| 4. Borany | 9. Fosforany i arseniany |
| 5. Węglany i azotany | 10. Krzemiany |

W każdej klasie następuje dalszy podział na grupy, złożone z minerałów najbardziej do siebie zbliżonych; mamy więc grupę kalcytu i aragonitu w klasie węglanów, grupę skaleni, grupę oliwinu, grupę augitów, grupę mik itd. w klasie krzemianów, grupę apatyty w klasie fosforanów i in. Odpowiednie przykłady poznaliśmy już dawniej, a więc diament, grafit, siarkę, arsen, antymon i bizmut z klasy pierwiastków, galenę, piryt i blendę cynkową z klasy siarczków, kwarc i korund z klasy tlenków, kalcyt, aragonit i in. oraz saletry z klasy węglanów i azotanów, sól kamienną, fluoryt i kriolit z klasy solowców, anhydryt, baryt i gips z klasy siarczanów, apatyt z klasy fosforanów i wreszcie skalenie, miki, hornblendy, augity, oliwin i kaolin — z klasy krzemianów.

234. Na badaniu poszczególnych minerałów nie kończy się jednak zadanie badań mineralogicznych. Nasuwa się tu zaraz bardzo istotne zagadnienie historii powstania złoże, na którym się minerał znajduje, a więc przede wszystkim ustalenie, jakie inne minerały mu towarzyszą, na skutek jakich reakcji chemicznych powstało całe złoże, które minerały wydzieliły się wcześniej a które później i dlaczego. To są już geologiczne warunki powstawania i występowania minerałów, które staramy się odtworzyć. Aby je poznać, trzeba zapoznać się z minerałem w miejscu jego występowania.

Wśród zespołów minerałów, odznaczających się wielką różnorodnością, na pierwsze miejsce wysuwają się skały. Są to takie skupienia, które na znaczniejszej przestrzeni składają się z tych samych minerałów i mają te same własności, jak np. granit, piaskowiec, wapień. Badaniem skał zajmuje się petrografia, czyli skałoznawstwo. W badaniach tych dużo jest kwestii mineralogicznych. Przede wszystkim chodzi o ustalenie, z jakich minerałów składa się dana skała. Tutaj ma rozległe zastosowanie mikroskop mineralogiczny, zaopatrzony w przyrządy do wytwarzania światła spolaryzowanego. Uzbrojeni w ten mikroskop możemy nie tylko zobaczyć składniki

drobne, nie uzbrojonym okiem niewidzialne, ale również o wiele dokładniej oznaczyć własności i rodzaj danego minerału, niż to jest możliwe na podstawie samych cech zewnętrznych. Występują tu bowiem zjawiska optyczne, niekiedy bardzo piękne. Do badań mikroskopowych szlifuje się ze skał cienkie przezroczyste blaszki (szlify mikroskopowe).

Oprócz składu mineralogicznego skały petrografa będzie interesował szereg zagadnień, wykraczających poza mineralogię, jak skład chemiczny skały jako całości, procentowe stosunki zawartych w niej minerałów, w niektórych przypadkach kolejność krystalizacji minerałów skałotwórczych, budowa wewnętrzna skały, historia jej powstania.

Z badaniem naukowym skały wiąże się często badanie jej własności technicznych, przeprowadzane zwykle w osobnych instytucjach. Chodzi tu, zależnie od tego, do jakich celów skała ma być użyta, o stwierdzenie jej wytrzymałości na ciśnienie, ścieralności, porowatości, odporności na zamarzanie, słowem wszystkiego tego, co decyduje o jej przydatności i trwałości.

Skały dzielimy według ich pochodzenia na trzy wielkie grupy, a mianowicie na skały wybuchowe, zwane inaczej magmatycznymi, skały osadowe i skały metamorficzne, czyli przeobrażone. Do pierwszej grupy zaliczamy skały powstałe przez zastyganie i krystalizację z magmy, ognisto ciekłego roztworu, znajdującego się w głębi ziemi, złożonego głównie z krzemionki i krzemianów i przesyconego gazami. Po wydostaniu się na powierzchnię ziemi i ulotnieniu się gazów magma staje się lawą, znaną jako produkt wydzielany przez wulkany. Zależnie od składu chemicznego pierwotnej magmy powstają różne skały wybuchowe; w jednych z nich, bogatszych w krzemionkę, przeważają minerały takie, jak kwarc i skalenie, w innych, w krzemionkę uboższych, wysuwają się na pierwsze miejsce minerały, zawierające przeważnie magnez i żelazo, jak biotyt, hornblendy i augity. Lawy, zwane inaczej skałami wylewnymi, zastygają szybko i dlatego są albo tak drobnokrystaliczne, że kryształów gołym okiem odróżnić nie podobna, albo w ogóle są niekrystalicznymi szkliwami. Niekiedy jednak zawierają większe kryształy, przyniesione. z głębi ziemi. W Polsce mamy kilka terenów, na których występują skały wylewne. Na Wołyniu eksploatowane są złoża bazaltów w Janowej Dolinie i Berestowcu. Bazalt jest bardzo drobnokrystaliczną, czarną lub szarą skałą, w której pod mikroskopem widać plagioklaz, augit i tlenek żelaza (magnetyt). W niektórych bazaltach występują kryształy oliwinu. Własności techniczne bazaltów są doskonałe, toteż bywa on używany do celów budowlanych i drogowych. Do tych samych celów służą skały wylewne z okolic Krzeszowic pod Krakowem, jak czerwony porfir, złożony głównie z ortoklazu, i diabaż, skała identyczna co do składu z bazaltem, ale geologicznie starsza. W Pieninach, w okolicach Czorsztyna i Szczawnicy występują andezyty, skały wylewne, złożone z plagioklazu i hornblendy, barwy szarej, nieco wyraźniej ziarniste. Szlifowanym andezytem wyłożony jest Bank Gospodarstwa Krajowego w Warszawie.

Pienista odmiana lawy, zawierająca dużo pęcherzyków gazowych, nazywa się pumeksem.

Jeżeli magma zastyga w głębi ziemi, to krystalizacja odbywa się powoli i powstają skały o budowie wyraźnie ziarnistej; nazywamy je skałami głębinowymi. Najpospolitszą skałą tego rodzaju jest granit, występujący w Polsce w Tatrach i w całym szeregu miejscowości Wołynia. Wiele granitu

znajdujemy wśród kamieni polnych. Granit składa się z ortoklazu lub mikroklinu, kwarcu i biotytu; rzadsze są odmiany hornblendowe lub augitowe. Barwa granitu bywa najczęściej czerwona, gdy ortoklaz jest zabarwiony związkami żelaza. Biotyt tworzy ciemne cętki na tle ortoklazu i szarego kwarcu. Bardzo zbliżony do granitu jest sjenit, który różni się od granitu brakiem kwarcu. Istnieje cały szereg skał głębinowych o budowie podobnej do granitu i sjenitu; im mniej krzemionki, tym są one ciemniejsze. Zawartość SiO_2 w skałach wybuchowych wynosi od 80 do 40%.

235. Żadna skała wystawiona na powierzchni ziemi na wpływ czynników atmosferycznych, jak zmiany temperatury, zamarzanie wody w porach i szczelinach i działanie chemiczne wody, dwutlenku węgla i tlenu powietrza, nie może pozostać bez zmiany. Czynniki te działają na skałę niszcząco powodując jej wietrzenie. Początki wietrzenia łatwo można rozpoznać po tym, że skała pokrywa się na powierzchni i w szczelinach powłoką lub skorupą brunatną wodorotlenku żelaza, że na przełomie widzimy przenikające w głąb skały zacieki żelaziste, że skalenie są zmatowiałe, a nawet wyraźnie przeobrażone w proszkowaty kaolin. Minerały ulegają przy tym przemianom chemicznym, z początku przechodząc w inne związki (np. biotyt w chloryt lub muskowit, skalenie w kaolin, augit i hornblenda w chloryt), a potem rozkładając się na mieszaninę kaolinu, krzemionki i związków żelaza, zwaną gliną, w której poszczególnych składników już odróżnić nie podobna. Kwarc nie rozkłada się przy tym wcale. Wietrzejące okruchy skalne tworzą w górach rumowiska i piargi, które stale osuwają się ku dołowi i odsłaniają na działanie czynników atmosferycznych nowe powierzchnie skalne. Proces ten trwa nieprzerwanie i decyduje o wyglądzie i kształcie całych łańcuchów górskich i poszczególnych skał; ulegają mu wszystkie rodzaje skał, niezależnie od pochodzenia i składu. Okruchy skalne zostają następnie uniesione przez potoki i wędrują ku jeziorom i morzom, gdzie się nagromadzają. Całokształt tych zjawisk, rzeźbiących powierzchnię ziemi, nazywamy erozją (patrz § 33). Przyczyniają się do erozji również lodowce, przenoszące na swym grzbiecie i w podłożu luźne materiały skalne i żłobiące to podłoże, oraz wiatr, unoszący piasek i pył skalny.

Rozdrobnione materiały skalne tworzą skały luźne, jak żwiry i piaski. Nagromadzone w morzach i jeziorach mogą one znów spajać się różnymi lepiszczami i przeobrażać w skały osadowe. Jest to ta kategoria skał, do której należą zlepieńce, złożone z większych okruchów skalnych, piaskowce, w których skała pierwotna jest rozdrobniona na ziarna poszczególnych minerałów i wreszcie gliny i iły, w których cała masa skalna przed osadzeniem została zmielona na najdrobniejsze cząstki. Z tych skał szczególnie rozpowszechnione są piaskowce i gliny, które i w Polsce są bardzo pospolite. Większość piaskowców są to skały szorstkie od sterczących na powierzchni ziarn kwarcu. Inne minerały prócz kwarcu rzadko kiedy są obecne i widoczne, gdyż podczas transportu wodnego znacznie łatwiej ulegają zniszczeniu. Lepiszczce piaskowców składa się z gliny, węglanu wapnia lub krzemionki; w tym ostatnim przypadku zlepienie jest najdoskonalsze, a sam piaskowiec bardzo twardy i gładzy na przełomie. Zabarwienie piaskowców, czerwone, żółte lub zielonawe, pochodzi od domieszki związków żelaza. Niektóre piaskowce zawierają szczątki muszli.

Piaskowce są w Polsce rozpowszechnione i w wielu miejscowościach

eksploatowane. W Szydłowcu pod Radomiem występuje żółtawy piaskowiec szydłowiecki, używany do wielu robót kamieniarskich. W Górach Świętokrzyskich występuje biały lub szarawy, bardzo twardy piaskowiec o lepszemu krzemionkowym, zwany zwykle kwarcytem. Czerwone piaskowce występują w okolicach Gór Świętokrzyskich, w Zagnańsku i Wąchocku i na Podolu w Trembowli; szare piaskowce wapienne — w Karpatach.

Gliny i iły rozpoznajemy łatwo po ich plastyczności, tj. po tym, że w stanie wilgotnym dają się ugniatać i formować (patrz § 186). Iły składają się z uwodnionych krzemianów glinu nieraz z domieszką ciemnych substancji organicznych; gliny zawierają poza tym drobny pył kwarcowy. Osobny typ glin stanowią glinki nawiane przez wiatr, a potem zestalone, tzw. lessy.

O powstawaniu skał, których materiał został przygotowany przez organizmy pod postacią skorupek wapiennych lub szkielecików krzemionkowych, była już mowa powyżej (§§ 107 i 178). W pierwszym przypadku tworzą się różne odmiany wapieni; w drugim — rogowce i krzemienie. Najpospolitszy wapień zbity jest niezmiernie drobnoziarnisty, ma przełam muszlowy, daje się rysować szczyrykiem (tw. 3), burzy się łatwo nawet ze słabymi kwasami. Prócz tego istnieje dużo innych odmian, jak wapień muszlowy, koralowy i in. Zupełnie podobny do wapienia jest dolomit, skała, która pierwotnie prawdopodobnie była wapieniem, ale pod działaniem soli magnezowych, zawartych w wodzie morskiej, wymieniła część wapnia na magnez. Trudniej rozpuszcza się ona w kwasach. Skały, złożone z gliny i z wapienia, nazywają się marglami, są bardzo rozpowszechnione; z wyglądu przypominają wapień, ale mają zapach gliny.

Osobną grupę skał pochodzenia organicznego stanowią węgle (węgiel brunatny, węgiel kamienny), powstałe ze szczątków roślinnych.

Trzeci rodzaj skał osadowych powstaje wtedy, gdy ich składowy materiał został uprzednio rozpuszczony w wodzie i potem z roztworu wodnego się wydzielił. Tak powstają złoża solne (sól kamienna, sole potasowe) wraz z towarzyszącymi im anhydrytami i gipsami.

236. Sposób powstawania skał metamorficznych jest może najbardziej złożony. Chodzi tutaj o to, że pod działaniem sił, fałdujących skorupę ziemską, wypiętrzających jedne a spychających w głąb inne masy skalne, występują przeobrażenia w skałach, które polegają na przekrystalizowaniu i przegrupowaniu składników pod ciśnieniem i pod działaniem wyższej temperatury. Minerale układają się podczas krystalizacji mniej więcej równoległymi warstwami, skały nabierają tzw. budowy łupkowej. W ten sposób granit przeobraża się w gnejs, skałę złożoną z tych samych składników, co granit. W Tatrach znajdujemy typowy gnejs biotytowy, ale i granit tatrzański wykazuje już pewne słabe ślady równoległego ułożenia składników. Każda skała wybuchowa lub osadowa może w odpowiednich warunkach przeobrazić się w metamorficzną, tak np. powstają kwarcyty z piaskowców, marmury z wapieni.

Gliny przeobrażają się stopniowo najpierw w łupki gliniaste, skały o bardzo cienkim uwarstwieniu; należy do nich łupek szyfrowy. Przez dalszą metamorfozę powstają z nich łupki mikowe z wyraźnymi blaszkami miki.

Aby dowiedzieć się, z jakiej skały wybuchowej czy osadowej powstała

dana skała metamorficzna, musimy wykonać analizę ilościową i wynik jej porównać ze znanymi analizami skał wybuchowych i osadowych. I tutaj więc skład chemiczny odgrywa decydującą rolę.

Widzimy zatem, że dążąc do zrozumienia wielkiej różnorodności zjawisk świata nieorganicznego, umysł ludzki stara się ustalić cechy fizyczne, po których mógłby odróżniać jedne minerały czy skały od drugih. Chcąc zaś poznać istotę każdej substancji, ucieka się do badań chemicznych i stwierdza, z jakich pierwiastków się składa i w jakiej ilości są one w niej zawarte. Podobnie zaś jak w stosunkach ludzkich statystyka pozwala wykrywać zależności i ustalać zbiorowe zjawiska, tak i w mineralogii i petrografii nagromadzenie wielkiej liczby analiz chemicznych może służyć do dwóch celów: albo porównujemy je ze sobą i to nam rzuca światło na zależności pomiędzy różnymi minerałami lub skałami, albo też z całego materiału liczbowego obliczamy, ile danego pierwiastka zawiera cała skorupa ziemska w ogóle, ile zawiera go pewna grupa skał albo hydrosfera, albo atmosfera. W ten sposób powstały liczby, charakteryzujące ilości pierwiastków w skorupie ziemskiej, podane w niniejszej książce (patrz § 9). Ten ogólny sposób ujęcia chemicznego zagadnienia stanowi istotę geochemii, nauki, która bada występowanie i losy pierwiastków chemicznych w ziemi.

237. Widzieliśmy już poprzednio, że od mineralogii do petrografii przechodzimy przez pewne uogólnienie, przez to, że badamy własności zespołu minerałów a nie poszczególnego minerału. Podobne przejście istnieje od petrografii do geologii. Wyobraźmy sobie, że ktoś, zamiast badać szczegółowo lawy wylewane przez czynne wulkany, jakby to czynił petrograf, zwróci uwagę na to, jak się odbywa wybuch wulkanu, jakie zjawiska go poprzedzają i zapowiadają, co się dzieje w czasie największego nasilenia wybuchu i w jaki sposób wulkan znów się uspokaja, jak się zachowuje w stanie względnego spokoju, zanim znów zacznie się nowy wybuch. Okaże się wtedy, że różne wulkany na kuli ziemskiej zachowują się różnie, a nawet że ten sam wulkan nie zawsze jednakowo wybucha. Nagromadzi się szereg spostrzeżeń i porównań, które będą już stanowiły badanie geologiczne wulkanów. Nie będzie można oczywiście pominąć przy tym i strony petrograficznej, gdyż okaże się, że zachowanie się wulkanu w znacznej mierze zależy od tego, jaka magma się wydziela i jakie lawy powstają, ale chodzi tu o ten ogólniejszy punkt widzenia w porównaniu z badaniem wyłącznie petrograficznym. Podobnie będzie się rzecz miała z całym szeregiem innych kwestii: do ich szczegółowego badania trzeba będzie niejednokrotnie przenosić się z jednej dziedziny wiedzy do drugiej. Chcąc np. zbadać złożę ropy naftowej, musimy zadać sobie pytanie, jaki jest jego zasięg, jak są ułożone w skorupie ziemskiej skały zawierające ropę, czyli inaczej mówiąc, jaka jest budowa skorupy ziemskiej w tym terenie: to będzie badanie geologiczne. Petrograficzną stronę będzie stanowiło zbadanie skał, które są nasycone ropą i skał im towarzyszących. Oznaczenie składu chemicznego ropy wkróczy w dziedzinę chemii, a oznaczenie ciężaru właściwego — w dziedzinę fizyki.

Przedmiotem geologii ogólnej są wszelkie zjawiska, mające wpływ na ukształtowanie skorupy ziemskiej.

A więc wulkanizm, powstawanie gór pod działaniem sił wypiętrzających i rozmieszczenie zespołów skalnych, działanie wody, ujawniające się pod postacią wietrzenia, erozji rzecznej i morskiej, powstawanie źródeł, wód

podziemnych, transport materiałów skalnych przez potoki i rzeki, powstawanie lodowców i erozja lodowcowa, działanie wiatru.

Niektóre zagadnienia zajmują stanowisko pośrednie między geologią ogólną i geofizyką. Np. badając trzęsienia ziemi zastanawiamy się zarówno nad prędkością rozchodzenia się fal i natężeniem wstrząsów, co stanowi stronę geofizyczną zagadnienia, jak i nad powstałymi na skutek trzęsienia wypiętrzeniami lub obniżeniami terenu, szczelinami, przesunięciami, co już należy do geologii. Do geofizyki należą ogólne zagadnienia postaci ziemi, temperatury i gęstości wnętrza ziemi, magnetyzmu ziemskiego, pomiary siły ciężkości, przewodnictwa elektrycznego. Pomiary magnetyzmu, siły ciężkości, przewodnictwa elektrycznego i prędkości fal wywołanych sztucznie wstrząsów służą obecnie do badań praktycznych, a mianowicie do wykrywania złóż kopalin użytecznych, znajdujących się pod ziemią na znacznej głębokości.

238. Osobny zupełnie dział stanowi geologia historyczna, zwana inaczej stratygrafią. Chodzi w niej o to, aby na podstawie szczegółowego zbadania danego terenu odtworzyć o ile możliwości najszczegółowiej jego historię od najdawniejszych czasów aż do chwili obecnej. Aby osiągnąć ten rezultat, musi geolog pracować przez dłuższy czas w terenie, dopóki nagromadzone spostrzeżenia, szkice i notatki nie pozwolą mu na takie sformułowanie poglądów, które by objaśniało wszystkie zaobserwowane zjawiska. Praca polega na tym, że geolog obchodzi systematycznie i jak najstaranniej z dokładną mapą topograficzną teren badany i wszędzie, gdzie zauważy występujące na powierzchni ziemi odkrywki skał, zaznacza ich miejsca kolorowymi ołówkami na mapie, obierając oddzielne barwy dla każdego rodzaju skał. Najlepiej odsłonięte bywają skały w łóżyskach potoków i strumieni lub na skalistych zboczach gór. Jeżeli skały są uwarstwione, jak to najczęściej bywa ze skałami osadowymi, to geolog mierzy kompasem przebieg warstw i ich nachylenie do poziomu (upad) i również oznacza to na mapie.

Zapoznamy się tu z jednym przykładem takiego badania. Podaje jeden z naszych geologów, że w okolicach Inowłódza nad Pilicą cały badany przezeń obszar jest pokryty prawie ciągłą i grubą powłoką utworów lodowcowych, czyli naniesionych przez lodowiec. Odkrywki formacji starszych można było znaleźć prawie wyłącznie nad doliną Pilicy. Idąc ku wschodowi od miejscowości, położonej o 3 km na zachód od Inowłódza, stwierdza, że występują tam kolejno: wapienie, należące do górnej jury (por. nazwy systemów na dołączonej tabelce w końcu § 238), dalej białe kwarcytowe piaskowce środkowo-jurajskie z upadem ku południo-zachodowi. Dalej nabrały one barwy żółtej i stały się bardziej sypkie. Na wzgórzu cmentarnym w Inowłodzu geolog znalazł dwie skamieniałości, które przytacza, nazwę jednej z nich zaopatruje w znak zapytania, co oznacza, że nie jest pewny, czy ją dobrze oznaczył, może też była źle zachowana. Jeszcze dalej ku wschodowi znalazł piaskowce żółte i białe, występujące na przemian; dalej siwy ił ze śladami roślin i szare iły łupkowe ze śladami wodorotlenku żelaza, dalej znów żółte piaskowce, za nimi czarne blaszkowate łupki i wreszcie żółte piaskowce, przechodzące w piaskowce białe z licznymi blaszkami miki.

Przytoczyliśmy tu ten przykład prawie dosłownie za autorem, nieco tylko upraszczając go, aby dać pojęcie o tym, jak rozmaite skały mogą występować na nieznacznym przestrzeni i jak szczegółowa i sumienna musi być praca

terenowa. Najtrudniej przedstawia się ona wtedy, gdy brak zupełnie odkrywek skał na powierzchni (pola, lasy, zabudowania). Wtedy geolog musi korzystać ze wszelkich prac, idących w głąb ziemi, jak kopanie fundamentów, studzien i przekopów kolejowych, bicie sztolni górniczych, przebijanie tuneli, wiercenia, podejmowane w poszukiwaniu ropy naftowej, soli lub wody itp.

Geologię Warszawy, która ma na powierzchni również osady lodowcowe, znamy przeważnie dzięki takim pracom inżynierskim. Pod utworami lodowcowymi, złożonymi z glin z gniazdami piasków i żwirów, z iłów i piasków, leżą tu osady trzeciorzędowe: iły, piaski z gipsem i węglem brunatnym, a pod nimi margle formacji kredowej.

W terenach górskich, nie porośniętych roślinnością, geolog ma pracę ułatwioną, gdyż przedostanie się do odsłoniętej skały wymaga tylko sprawności wysokogórskiej. Natomiast utrudnia tutaj sprawę bardzo nieraz skomplikowana budowa gór (tektonika), gdyż masy skalne zostały spiętrzone, pofałdowane i ponasuwane jedne na drugie, nieraz na ogromnych przestrzeniach, wynoszących i powyżej stu kilometrów. Takie ogromne fałdy nazywamy płaszczowinami. Składają się one z warstw różnego wieku. Częstokroć są powgniatane jedne w drugie, porozrywane, w jednych miejscach spiętrzone wyżej niż w innych. Przykładami takiej budowy są Alpy i Karpaty; dokładne jej zbadanie wymaga bardzo żmudnej i szczegółowej pracy, wielu pomiarów położenia warstw skalnych, wiele doświadczenia i znajomości rzeczy. W miarę, jak z biegiem czasu rosną wymagania naukowe i zostają ulepszone teorie i metody, dawne wyniki badań stają się przestarzałe, dlatego też każdy geolog może śmiało podjąć pracę w terenie, który już był dawniej badany, i przekonać się, że zawsze jeszcze można znaleźć coś nowego. Żadna z nauk o ziemi, o których tu mówimy, nie jest skończona ani skostniała, w każdej z nich jest pełno tematów do pracy.

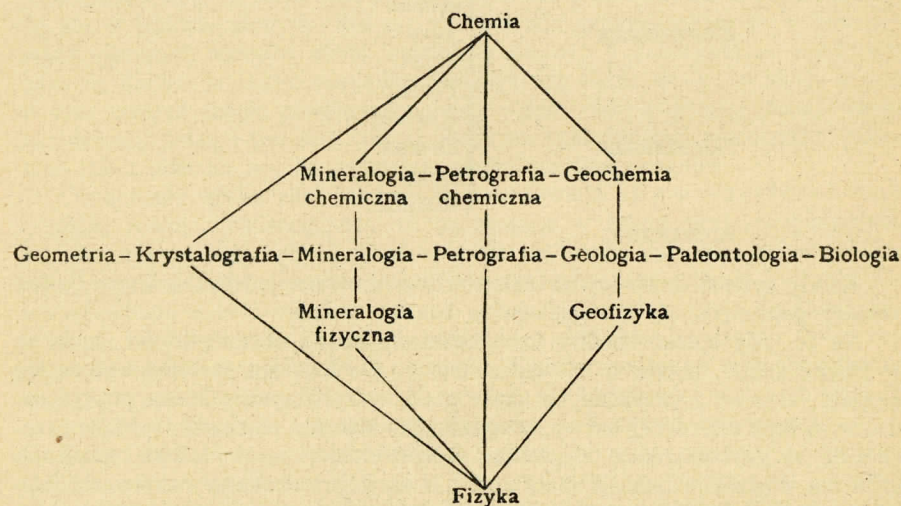
Z mnóstwa spostrzeżeń, poczynionych w terenie, geolog zaczyna stopniowo wysnuwać wnioski. Powstaje w jego umyśle obraz całkowity budowy geologicznej całego terenu, ustala się pogląd na to, jak łączą się ze sobą w całość warstwy skalne, których fragmenty w różnych miejscach zauważył, poprzez te miejsca, w których odkrywek nie było. I wtedy mapę pokrywa się barwami, odpowiednio do tego, co w każdym miejscu według mniemania geologa występuje. Ustalenie granic pomiędzy barwami, z których każda oznacza inną formację, musi być bardzo starannie dokonane. Jeżeli mianowicie w jakiejś odkrywce występuje inna skała niż w odkrywce poprzedniej, to trzeba starać się znaleźć miejsce, w którym następuje zmiana, w którym stykają się obie warstwy. Tu może być nieraz pomocny luźny rumosz skalny, unoszony przez potoki: poniżej granicy znajdziemy w nim oba gatunki skał, a powyżej — tylko jeden z nich, gdyż przeciw biegowi wody żaden kamień nie powędruje. Geolog musi bezustannie zwracać uwagę na wszystko, aby nie przeoczyć jakiegoś szczegółu, który może się przyczynić do wyjaśnienia tego czy innego zagadnienia.

Zależnie od skali mapy topograficznej, jaką się geolog posługuje, może oznaczyć mniej lub więcej zauważonych szczegółów. Małe mapki, w skali 1 : 6 500 000 w atlasach Romera (Powszechny Atlas, mapa 51; „Polska“, Atlas geograficzny dla I klasy gimnazjalnej str. 6), pozwalają uwydatnić tylko te formacje, które są najważniejsze. Do pracy geologowie używają najczę-

mieniałości. W krótkim przeglądzie, jaki będzie dany poniżej, można co najwyżej wybrać rzeczy najważniejsze, pamiętając ciągle, że rzeczywistość jest o wiele bardziej złożona i że poznać ją można tylko przy wielkim nakładzie pracy i umiejętności w terenie, a nie z książki lub nawet z luźnych próbek i okazów.

Paleontologia pozwala posunąć jeszcze dalej dociekania geologiczne, niż to było powiedziane dotychczas. Z zoologii i botaniki wiemy, jak na zewnętrznym kształcie i różnych jego szczegółach odbija się budowa wewnętrzna i warunki życia organizmów: inaczej wyglądają wodorosty, a inaczej drzewa rosnące na lądzie, inne są zęby zwierząt roślinożernych, a inne mięsożernych, nie mają płetw zwierzęta lądowe, nie żyją w zimnych wodach koralce, a na równiku białe niedźwiedzie. Stąd na podstawie skamieniałości możemy sobie wyrobić pojęcie o tym, gdzie były granice lądów i mórz w odległych epokach geologicznych i jaki w owym czasie był klimat. Poczynając więc od ery paleozoicznej, w której pojawiły się pierwsze istoty żyjące, mamy możliwość wykreślenia map paleogeograficznych, na których podane jest rozmieszczenie lądów i mórz w danej epoce. Nie mogą to być oczywiście tak dokładne mapy jak współczesne, gdyż dawniejsze skały przechowały się tylko w szczątkach i fragmentach, ale bądź co bądź pozwalają nam wyobrazić sobie ogólnie, co się działo na powierzchni ziemi w ciągu jej dziejów.

239. Zaszliśmy już w naszych rozważaniach tak daleko, że możemy zestawzić wspólny schemat wszystkich nauk, które bądź stanowią treść samej wiedzy o ziemi, bądź są naukami pomocniczymi, bez których nie podobna byłoby się obejść:



Schemat ten ma ułatwić zastanowienie się nad stosunkiem każdej z wymienionych nauk do innych i nad rolą, jaką każda z nich odgrywa na terenie sąsiednich.

240. Historię ziemi rozpoczyna era archaiczna, w czasie której tworzyła się skorupa ziemską z zastygającej na powierzchni magmy, a po jej

zastygnięciu powstawały najstarsze skały osadowe i metamorficzne. Magma przedzierała się prawdopodobnie łatwiej na powierzchnię niż obecnie, gdy zastygła skorupa jest już znacznie grubsza. Rozpuszczała wtedy i wchłaniała te najdawniejsze osady i fałdowała się w stanie na poły płynnym.

W Polsce do skał archaicznych zaliczamy granity i pokrewne im skały Masywu Wołyńskiego, oznaczone na mapce geologicznej barwą czerwoną. Towarzyszą im najstarsze piaskowce i gnejsy.

Na ściennej mapie geologicznej Kuźniara (Polska 1 : 1 000 000) skały krystaliczne zostały również oznaczone barwą czerwoną.

W erze archaicznej nie było jeszcze życia organicznego na ziemi. Dopiero pod jej koniec pojawiają się pierwsze, dość jeszcze zagadkowe szczątki organiczne.

Poza Polską skały archaiczne występują przede wszystkim w Finlandii, gdzie są w wielu miejscach całkowicie odsłonięte i dostępne badaniom.

Pierwsze wyraźne skamieniałości znajdują się w utworach następnej ery, zwanej paleozoiczną. Jest ona podzielona na pięć systemów, a mianowicie na kambr, sylur, dewon, karbon i perm. Do kambru należą kwarcyty, a raczej piaskowce kwarcytowe głównego trzonu Gór Świętokrzyskich i łupki Gór Pieprzowych pod Sandomierzem. Poza Polską występuje kambr w Skandynawii, Anglii i Szkocji, w południowej Francji i Czechach. Bardzo typowymi skamieniałościami kambryjskimi są trylobity.

Sylur zaznacza się występowaniem łupków na Podolu, odsłoniętych na dnie jarów Dniestru i jego dopływów. Ze skamieniałości pojawiają się mięczaki głowonogie. W Górach Świętokrzyskich należą do syluru piaskowce, wapienie i łupki. Na mapce Romera kambr i sylur oznaczone są razem barwą ciemnoniebieską, na mapie Kuźniara kambr jest ciemnoszary a sylur ciemno-oliwkowy. Sylur występuje w wielu krajach Europy, a więc w Anglii, Irlandii, Norwegii, Szwecji, Estonii, w górach Harcu, w Saksonii, Czechach, w Alpach wschodnich, Belgii, Francji i Hiszpanii. Na podstawie takiego rozpowszechnienia osadów pochodzenia morskiego przypuszczamy, zarówno w tym, jak i w innych podobnych przypadkach, że w owym czasie kraje te były zalane przez morze.

W dewonie północna i wschodnia Europa była lądem. Pojawiły się złoża czerwonego piaskowca pochodzenia pustynnego, bardzo dla dewonu charakterystycznego; w Polsce jest on znany jako piaskowiec trembowelski. Do dewonu należą również tzw. marmury kieleckie, będące właściwie ozdobnymi wapieniami. Na mapach dewon oznaczony jest barwą brunatną.

W karbonie zamiast morza dewońskiego pojawia się ląd bagnisty, na którym rozwija się obficie roślinność z przewagą ogromnych skrzypów i widłaków. Z nich powstały złoża węgla kamiennego wraz z towarzyszącymi im piaskowcami i łupkami, zawierającymi często zwęglone szczątki roślinne. Nasz węgiel kamienny Zagłębia Krakowsko-Śląskiego należy do tej formacji, a wraz z nim — zagłębia węglowe niemieckie, belgijskie, francuskie i angielskie. Pod koniec karbonu i na początku permu zostały wypiętrzone Góry Świętokrzyskie i wylane na powierzchnię ziemi skały wylewne (porfiry i diabazy) okolic Krakowa.

Perm występuje głównie w Niemczech. W Polsce znamy z tego okresu czerwone piaskowce w Tatrach i zlepience w Górach Świętokrzyskich. Na mapce Romera karbon razem z permem oznaczone są barwą szarą lub nie-

biesko-szarą (tylko w Zagłębiu), na mapie Kuźniara karbon szarą, a perm — jasną różowo-brązową.

Era mezozoiczna podzielona jest na trzy systemy: trias, jurę i kredę.

Najbardziej typową skałą triasu jest czerwony piaskowiec, zwany pstrym, będący znowu tworem pustynnym, jak piaskowiec dewoński. Występuje on na znacznej przestrzeni w Anglii, w Lotaryngii, Alzacji i w Niemczech południowych (Nadrenia), a w Polsce obrzeża od północo-zachodu Góry Świętokrzyskie. Do triasu należy również tzw. dolomit kruszczoński, w którym występują ślaskie i olkuskie złoża kruszców cynku i ołowiu.

Na mapach geologicznych trias otrzymał barwę fioletową, na mapce płdów kopalnych zaś rudy cynku oznaczone są żółto, rudy ołowiu — ciemno-niebiesko.

Jura odznacza się w całej Europie środkowej obfitością skał wapiennych, marglowo-wapiennych i dolomitycznych. Są to osady morskie. Ze zwierząt zasługują tu na uwagę głowonogi, zwane amonitami, niekiedy bardzo dużych wymiarów, i olbrzymie gady.

W Polsce do jury zaliczamy przede wszystkim Pasma Krakowsko-Wieluńskie, następnie dalsze obramienie Gór Świętokrzyskich po zewnętrznej stronie triasu, gdzie występuje piaskowiec szydlowiecki, i wreszcie tatrzańskie wapienie dolomityczne. Na mapach jurę oznaczono jaśniejszym odcieniem barwy niebieskiej.

Kreda jest również bardzo rozpowszechniona w Europie. Jej skały osadowe występują w południowej Anglii, wielkim pasem okalają północną Francję, tworząc nieckę, pośrodku której znajduje się Paryż, przechodzą przez Alpy i Jurę, a w Polsce pojawiają się w Karpatach, Tatrach, w niecce nadnidziańskiej, na Płycie Lubelsko-Wołyńskiej, sięgającej aż po okolice Lwowa, i na Podolu. W Karpatach należą tu głównie piaskowce wapienne z łupkami, w niecce nadnidziańskiej — białe margle z krzemieniami, w Tatrach — wapienie margliste. Na Płycie Lubelsko-Wołyńskiej główną skałą jest margiel wapnisty, zwany opoką, i kreda piszcząca. Nie brak jednak i piaskowców. Ze skamieniałości systemu kredowego zasługują na uwagę belemnity, jeżowce i amonity.

W okresie kredowym wylały się na powierzchnię bazalty wołyńskie, oznaczone na mapce na zachód od Słuczy czerwonymi plamkami. Formacja kredowa oznaczona jest barwą zieloną.

W erze neozoicznej odróżniamy dwa systemy: trzeciorzęd i czwartorzęd. Skały osadowe trzeciorzędowe odznaczają się tym, że jako względnie młodsze są mniej związane od skał starszych. Wapienie zawierają często białe skorupki muszli. Piaskowce są porowate; często występują zupełnie luźne piaski i żwiry. Trzeciorzęd dzieli się na dwie epoki: starszą — paleogen i młodszą — neogen, co zostało uwzględnione na mapce; paleogen otrzymał barwę jasnobrunatną, a neogen — żółtą.¹ Górna połowa mapki jest odsłonięta, to znaczy, że w rzeczywistości na powierzchni znajdują się osady lodowcowe, a dopiero pod nimi, jak to już było podane na przykładzie geologii Warszawy, leżą warstwy trzeciorzędowe. Jak od razu widzimy, paleogen odgrywa ważną rolę w budowie łańcucha karpackiego, gdzie wespół z osadami wieku kredowego tworzy Karpaty fliszowe. Trzeciorzędowe

skały Karpat są to piaskowce, łupki czerwone, szare i zielonawe, i rogowce. Do paleogenu należy piaskowiec borysławski, w którym występuje ropa naftowa wraz z gazem ziemnym i solankami. W północnej Polsce paleogen reprezentują głównie luźne zielone piaski, leżące pod osadami epoki lodowcowej i neogenu, i zawierające często wody artezyjskie (np. studnie artezyjskie Warszawy).

Zapadlisko podkarpackie mieści w sobie formację solonośną neogenu, w której na zachodzie występuje tylko sól kamienna z gipsem i anhydrytem wśród iltów solonośnych, a na wschodzie prócz tego i sole potasowe. Znane są również wapienie pochodzenia roślinnego, utworzone z wodorostów wapiennych, margle i piaskowce. Na Podolu osadziły się w tej epoce piaski, ily, gipsy i wapienie; w środkowej i północnej Polsce — ily i piaski z pokładami węgla brunatnego, tłuste ily zielone, czerwone i szare, często upstrzone plamkami związków żelaza (ily pstre).

Utwory paleogenu znane są z północnej Francji, Belgii, południowej Anglii, północnych Niemiec i Danii jako piaski, ily, gipsy z marglami (w Paryżu), margle, piaski z węglem brunatnym. W Alpach paleogen odznacza się występowaniem wapieni i piaskowców oraz łupków podobnych do karpackich łupków fliszowych.

Neogen pozostawił osady w krajach, otaczających Morze Śródziemne (południowej Hiszpanii i Francji, Włoszech, Szwajcarii i Bawarii, Austrii Górnej, Siedmiogrodzie), a na północy w południowej Danii, Holandii i Niemczech). Są to piaski i piaskowce, margle i wapienie.

Podczas trzeciorzędu odbyło się wypiętrzenie wielkich łańcuchów górskich, które dotychczas dominują na kuli ziemskiej: powstały Pireneje, Apeniny, łańcuch Alpejsko-Karpacki, Alpy Dynarskie, góry Kaukazu, Azji Mniejszej, Himalaje i Tian-Szan, a w Ameryce Kordyliery i Andy.

Ze zwierząt rozwijają się w trzeciorzędzie ssaki, po części już zbliżone do obecnych. Pojawiają się przodkowie konia, psa i kota; olbrzymie mastodonty i słonie. Z roślin pojawiają się trawy. I wreszcie pod koniec trzeciorzędu zjawia się na ziemi człowiek.

System czwartorzędowy zaznaczył się w Europie północnej w szczególnie sposób. Nastąpiło bardzo silne oziębienie, na skutek którego olbrzymie lodowce, utworzone na północy, zaczęły spływać ku południowi i pokryły grubą powłoką Skandynawię, Niemcy północne i Niż Polski. Wahania klimatu powtórzyły się parokrotnie, tak że ostatecznie nastąpiły cztery zlodowacenia, z których dwa ostatnie nawiedziły ziemie polskie. Na grzbietach lodowców przywędrowały głązy z dalekiej północy, są to tzw. głązy narzutowe, odmienne od rodzajów skał, jakie występują w naszych rodzimych formacjach. Pod grubą na przeszło 1000 m warstwą lodu odbywała się na dnie lodowca silna erozja, polegająca na ścieraniu zarówno przyniesionych głązów, jak i podłoża. Lodowiec rzeźbił zagłębienia, które utrzymały się dotychczas jako jeziora (Szwajcaria Kaszubska), a z roztartych na dnie materiałów tworzyły się piaski i gliny lodowcowe z charakterystycznie zrysowanymi otoczakami. Topniejąc lodowiec „cofał się” ku północy, pozostawiając po sobie długie pasma pagórków, zwanych morenami. Gdy czoło lodowca zatrzymywało się na pewien okres, wody rzek i lodowca, nie znajdując ujścia, tworzyły jeziora zastoiskowe (zatorowe) lub złożyły nowe doliny wzdłuż brzegu lodowca (Wisła pod Bydgoszczą). Zjawiska te są przed-

¹ Na mapie Kuźniara mamy 4 barwy dla oznaczenia poddziałów ery neozoicznej.

stawione w atlasach Romera na osobnej mapce zjawisk lodowcowych: czerwona linia poprzeczna oznacza granicę południową głazów narzutowych, czerwone linie przerywane — pasma moren, tereny kreskowane — zastoiska sandomierskie, warszawskie i wrocławskie, niebieskie plamy — pradoliny i równiny piaszczyste. Jednocześnie w tym okresie zeszyły lodowce i z naszych gór, Tatr i Czarnohory, znosząc tamtejszy materiał skalny na przedgórze (barwa ciemnoniebieska na mapce). W jeziorach zastoiskowych osiadły bardzo drobno warstwowane ily. Gлина lodowcowa, osadzona przez wiatr, wytworzyła less.

Nie było to jedyne zlodowacenie, gdyż już w permie stwierdzono takie same zjawiska na półkuli południowej.

Osady morenowe odznaczają się zupełnym nieładem, gdyż podczas transportu lodowcowego okruchy skalne nie zostały uporządkowane według wielkości, jak to bywa podczas transportu rzeczno. Mają one doniosłe znaczenie dla naszego kraju, gdyż cała północna połowa Polski jest pokryta prawie ciągłą i nieprzerwaną ich warstwą.

Na niej to rozwinęły się odpowiednie gleby: na północy przeważnie piaszczyste, podczas gdy w południowej części kraju utworzyły się czarnoziemy głównie na podłożu lessowym, a dopiero tam, gdzie materiałów lodowcowych nie było wcale, powstały gleby karpackie z materiału skalnego miejscowego, stanowiącego podłoże.

Ostatnią epokę, obecną, nazywamy aluwium od tworzenia się osadów rzecznych. Zmiany geologiczne, jakie w niej zachodzą, stanowią przedmiot geologii dynamicznej, która bada zjawiska współczesne.

SPIS RZECZY

Przedmowa. Rola chemii w obronie kraju	1—11
Rozdział 1. Wiadomości wstępne	13—27
1. Przedmiot chemii. 2. Mieszaniny i ich podział na typy. 3. Ciała jednorodne i niejednorodne, jednolite i niejednolite. 4. Klasyfikacja układów niejednolitych. 5. Roztwory. 6. Mieszanina a związek. 7. Reakcje syntezy. 8. Reakcje analizy. 9. Substancje złożone i proste. Pierwiastki chemiczne. 10. Niezniszczalność materii.	
Rozdział 2. Tlen	27—42
11. Historia odkrycia tlenu. 12. Otrzymywanie tlenu. 13. Zastosowanie tlenu. 14. Występowanie i rola tlenu w przyrodzie. 15. Własności tlenu. 16. Synteza tlenków i ich podział na dwie klasy. 17. Spalanie w powietrzu a spalanie w tlenie. 18. Fizjologiczne działanie tlenu.	
Rozdział 3. Wodór	42—52
19. Odkrycie wodoru. 20. Występowanie wodoru. 21. Otrzymywanie wodoru. 22. Prawo stałości składu. Równoważnik chemiczny. 23. Własności fizyczne wodoru. 24. Własności chemiczne wodoru. 25. Odtlenienie za pomocą wodoru. 26. Wodorki.	
Rozdział 4. Woda	52—65
27. Woda atmosferyczna. 28. Źródła. 29. Woda rzeczna. 30. Woda morską. 31. Woda w gospodarce przyrody. 32. Woda jako czynnik wietrzenia skał. 33. Erozja. 34. Twardość wody. 35. Dwie inne cechy wody naturalnej. 36. Filtry. 37. Destylowanie wody. 38. Określenie (definicja) substancji czystej. 39. Fizyczne własności wody. 40. Dzieje poznania wody. 41. Synteza i analiza wody. 42. Przegląd reakcyj, którym towarzyszy tworzenie się wody. 43. Wodziany. Sole uwodnione. 44. Chemiczne środki osuszające.	
Rozdział 5. Ozon, nadtlenuk wodoru	66—70
45. Ozon. 46. Nadtlenuk wodoru.	
Rozdział 6. Teoria atomowo-molekularna. Wartościowość	71—94
Prawa dotyczące gazów. 47. Prawo Boyle'a. 48. Prawo Gay-Lussac'a. 49. Prawo Daltona. 50. Teoria cząsteczkowa kinetyczna. 51. Prawo wielokrotności stosunków. 52. Prawo równoważników. 53. Zestawienie podstawowych praw chemicznych. 54. Atomy. 55. Stosunki objętościowe w reakcjach ciał gazowych. 56. Założenie Avogadry. 57. Równoważnik. Ciężar atomowy. Wartościowość. Wzór wody. Symbolika chemiczna. 58. Sposoby oznaczania ciężaru cząsteczkowego. 59. Dochodzenie ciężaru atomowego pierwiastka na podstawie zasady Dulonga i Petita.	
Rozdział 7. Chlorowce	94—122
Chlor. 60. Występowanie chloru w przyrodzie. 61. Chlorek sodu. 62. Łupliwość soli kamiennej i innych minerałów. 63. Twardość soli kamiennej i innych minerałów. 64. Budowa wewnętrzna kryształów. 65. Chlorowodor	

i kwas chlorowodorowy (otrzymywanie w laboratorium). 66. Sole obojętne i kwaśne. 67. Techniczne otrzymywanie i zastosowanie kwasu solnego. 68. Właściwości chlorowodoru, kwasu solnego i chlorków. 69. Chlor jako ciało proste.

Brom. 70. Bromki w przyrodzie. 71. Brom jako ciało proste. 72. Bromowódór i bromki.

Jod. 73. Jod jako ciało proste. Występowanie jodu. 74. Jodowódór, kwas jodowodorowy, jodki.

Fluor. 75, 76. Fluorek wapnia. 77. Fluorowódór. 78. Fluor jako substancja prosta.

79. Ogólne zestawienie pierwiastków rodziny chloru. 80. Tlenowe połączenie chlorowców.

Rozdział 8. Potasowce 122—131

81. Soda i potaż. 82. Wodorotlenki sodu i potasu. 83. Sód i potas. 84. Sole sodowe i potasowe. 85. Badania widma pierwiastków. 86. Inne pierwiastki grupy potasu. 87. Zestawienie własności pierwiastków grupy potasu.

Rozdział 9. Siarka i siarkowce 132—153

88. Siarka, wzmianka historyczna. 89. Siarka w przyrodzie. 90. Otrzymywanie i oczyszczanie siarki. 91. Zastosowanie siarki. 92. Fizyczne własności siarki. 93. Chemiczne własności siarki. 94. Siarczki. 95. Siarkowódór. 96. Dwutlenek siarki i kwas siarkawy. 97. Trójtlenek siarki. 98. Otrzymywanie kwasu siarkowego. 99. Własności kwasu siarkowego. 100. Wzór strukturalny kwasu siarkowego. 101. Zastosowanie kwasu siarkowego. 102. Siarczany. 103. Tiosiarczany sodowy. 104. Chlorki siarki.

105. Selen i tellur. 106. Zestawienie pierwiastków rodziny tlenu i siarki.

Rozdział 10. Pierwiastki grupy wapnia. Magnez. Beryl . 153—165

Wapń. 107. Związki wapnia spotykane w przyrodzie. 108. Wapno.

109, 110. Wapń jako metal.

Stront i bar. 111, 112. Zestawienie pierwiastków grupy wapnia.

Magnez. Beryl. 113. Magnez. 114. Reakcje odwracalne. 115. Beryl.

Rozdział 11. Roztwory wodne. Ogólne założenia teorii jonów 165—185

116. Temperatura zamarzania i wrzenia roztworów wodnych. 117. Teoria jonów. 118. Reakcje jonów. 119. Kwasy i zasady. 120. Wskaźniki. 121. Reakcja zobojętnienia. 122. Roztwory molowe i normalne. 123. Jon wodoru i jego ładunek elektryczny. 124. Interpretacja reakcji elektrolizy.

Rozdział 12. Powietrze. Argonowce 185—190

125. Składniki powietrza. 126. Argonowce.

Rozdział 13. Pierwiastki grupy azotu 190—226

Azot. 127. Odkrycie i nazwa azotu. 128. Występowanie azotu w przyrodzie. Otrzymywanie azotu. 129. Własności azotu. 130. Amoniak (otrzymywanie i własności chemiczne). 131. Utlenianie amoniaku i soli amonowych w glebie. 132. Fizyczne własności amoniaku. 133. Zastosowanie amoniaku. 134. Dane historyczne. 135. Sole amonowe. Jon amonowy. 136. Nawozy azotowe. 137. Azotany i ich zastosowanie. 138. Techniczne metody otrzymywania kwasu azotowego. 139. Własności kwasu azotowego. 140. Znaczenie azotu w przemyśle materiałów wybuchowych. 141. Wzór kwasu azotowego. 142. Azotyny. 143. Dwutlenek azotu. 144. Tlenek azotu. 145. Podtlenek azotu. 146. Obieg azotu w przyrodzie.

Fosfor. 147. Występowanie fosforu w przyrodzie. Historia odkrycia fosforu i nazwa pierwiastka. 148. Otrzymywanie fosforu. 149. Alotropia i zastosowanie

fosforu. 150. Fosforowódór. 151. Chlorki i tlenochlorek fosforu. 152. Tlenowe połączenia fosforu.

153. Arsen, antymon i bizmut.

154. Zestawienie pierwiastków grupy azotu.

Rozdział 14. Bor. Glinowce 226—233

155. Bor.

Glin. 156. Występowanie glinu w przyrodzie. 157. Otrzymywanie glinu.

158. Własności i zastosowanie glinu. 159. Połączenia glinu.

160. Glinowce.

Rozdział 15. Węgiel i jego związki najprostsze. Paliwa . 233—269

161. Dwutlenek węgla. Dane historyczne. 162. Dwutlenek węgla w przyrodzie. 163. Otrzymywanie dwutlenku węgla. 164. Spalanie w dwutlenku węgla. 165. Własności i zastosowanie dwutlenku węgla. 166. Kwas węglowy i jego sole. Soda. 167. Tlenek węgla. 168. Ciepło reakcji. 169. Węgiel jako pierwiastek w przyrodzie. 170. Alotropowe odmiany węgla. 171. Węgiel pochodzenia roślinnego i zwierzęcego. 172. Paliwa stałe. 173. Gaz świetlny. 174. Palniki. 175. Węgliki. 176. Połączenia cyjanowe. 177. Metan.

Rozdział 16. Krzem 269—290

178. Pierwiastek krzem w przyrodzie. 179. Dwutlenek krzemu. 180. Pewne zastosowanie dwutlenku krzemu. 181. Krzemiany sodu i potasu. 182. Kwasy krzemowe. 183. Krzemiany i glinokrzemiany naturalne. 184. Szkło. 185. Wzmianka historyczna o szklarstwie. 186. Materiały ceramiczne. 187. Cementy. 188. O stanie koloidalnym. 189. Krzem jako ciało proste, krzemki. 190. Analogia chemiczna węgla i krzemu. 191. Zestawienie rodziny węgla i krzemu z innymi rodzinami pierwiastków.

Rozdział 17. Klasyfikacja pierwiastków 290—299

192. Wzmianka historyczna. 193. Układ okresowy pierwiastków. 194. Wolne miejsce w układzie Mendelejewa. 195. Zastosowanie prawa okresowego. 196. Usterki układu Mendelejewa.

Rozdział 18. Węglowce: german, cyna, ołów 299—307

197. German. 198. Cyna. 199. Ołów. 200. Związki ołowiu. 201. Akumulator ołowiany. 202. Zestawienie pierwiastków grupy węgla.

Rozdział 19. Ogólne własności i podział metali 307—315

203, 204. Szereg elektrochemiczny metali. 205. Metalurgia metali ciężkich. 206. Stopy. 207. Uzupełniające pierwiastki okresów dużych.

Rozdział 20. Kadmowce 315—322

208. Cynk. 209. Kadm. 210. Rtęć.

Rozdział 21. Miedziowce 322—332

211, 212. Miedź. 213. Srebro. 214. Fotografia. 215. Złoto.

Rozdział 22. Platynowce i żelazowce 332—349

216, 217. Platyna. 218. Żelazo (wzmianka historyczna). 219. Występowanie żelaza. 220. Wytapianie żelaza. 221. Techniczne stopy żelaza. 222. Korozja żelaza. 223. Związki żelaza. 224. Kobalt i nikiel.

Rozdział 23. Mangan. Chrom 350—353

225. Mangan. 226. Chrom.

Rozdział 24. Pierwiastki promieniotwórcze 353—368

227. Odkrycie promieniotwórczości uranu i toru. 228. Odkrycie pięciu pierwiastków promieniotwórczych. 229. Czym są promienie, wysyłane przez pierwiastki radioaktywne? 230. Rozpad atomów i szeregi rodowe pierwiastków. 231. Izotopia pierwiastków. 232. Nowoczesne pojęcia o budowie atomu.

Dodatek. Zagadnienia z mineralogii i geologii 369—384

233—240.

SPIS RYCIN

1. Krzywe rozpuszczalności soli kamiennej i saletry	18
2. Spalanie magnezu w tlenie	21
3. Reakcja pomiędzy parą rtęci i jodu	21
4. Reakcja rozkładu azotanu miedziowego	21
Historyczne doświadczenie Lavoisier'a z tlenkiem rtęci	24
5. Ilustracja prawa zachowania masy (kolba, probówka na szalce wagi)	25
6. Ilustracja prawa zachowania masy (kolba z tyżką, fosfor)	26
Portret Lavoisier'a	26
7. Metoda Priestley'a badania gazów (wanna, probówka, soczewka)	28
8. Doświadczenie Lavoisier'a (analiza i synteza tlenku rtęci)	29
Portret Śniadeckiego (Jędrzeja)	30
9. Reakcja analizy tlenku rtęciowego	30
10. Otrzymanie tlenu z chloranu potasowego (retorta, gazomierz)	32
11. Przyrząd Lindego do otrzymywania skroplonego powietrza	33
12. Kolumna do destylacji skroplonego powietrza	34
13. Butla stalowa do przewożenia sprężonych gazów	34
14. Tlen wytwarza się podczas procesu asymilacji w roślinach zielonych	37
15. Reakcje spalania w tlenie	39
16. Aparat Kippa	44
17. Płuczka Drechsla	44
18. Cylinder Freseniusa	44
19. Przyrząd do oznaczania równoważnika wodorowego metali	45
20. Porównywanie na wadze ciężaru wodoru i powietrza	46
21. Osmoza wodoru (fontanna)	47
22. Spalanie wodoru i zbieranie wody	48
23. Płomień tlenu w wodorze	48
24. Otrzymywanie wodoru z pary wodnej działaniem żelaza	50
25. Otrzymywanie wody z wodoru i tlenku żelaza	51
26. Alembik	58
Portret Lavoisier'a	59
27. Aparat Dumas'a	61
28. Spokojne łączenie wodoru z tlenem	62
29. Elektroliza zakwaszonej wody	62
30. Reakcja dwutlenku węgla i wapna gaszonego	63
31. Reakcja odwodnienia kryształów	64
32. Mierzenie prężności pary uwodnionej soli w rurce barometrycznej	64
33. Eksikator	65
34. Iskrzenie w atmosferze tlenu (w eudiometrze)	66
35. Przyrząd do otrzymywania ozonu	68
36. Doświadczenie z ozonem	68
Portret Daltona	78
37. Eudiometr Hofmanna	79
38. Eudiometr Hofmanna z osłoną szklaną	79
39. Oznaczanie gęstości pary sposobem Dumas'a	90
40. Oznaczanie gęstości pary metodą Wiktora Meyera	91
41. Wykres reguły Dulonga i Petita (ciepło właściwe — ciężar atomowy)	93
42. Wykres reguły Dulonga i Petita (ciepło atomowe — ciężar atomowy)	93
Otrzymywanie soli z wody morskiej w XVI wieku	97
43. Wewnętrzna budowa kryształu chlorku sodu — sześcian	99
44. Wewnętrzna budowa kryształu chlorku sodu — ośmiościan	99
45. Sieć przestrzenna chlorku sodu	100

46. Sieć przestrzenna węglanu wapnia	100
47. Sieć przestrzenna grafitu	101
48. Sieci przestrzenne	102
49. Otrzymywanie chlorowodoru	103
50. Rozpuszczalność chlorowodoru w wodzie	103
51. Techniczne otrzymywanie kwasu solnego	105
52. Otrzymywanie chloru	107
53. Płomień wodoru w atmosferze chloru	108
54. Płomień parafinowej świecy w chlorze	108
55. Działanie chloru na sól	109
56. Działanie chloru na miedź	109
57. Odbarwianie kwiatu chlorem	109
58. Bielenie perkalu	109
59. Przyrządzanie wody chlorowej	110
60. Rozkład wody chlorowej na świetle słonecznym	110
61. Sublimacja jodu	115
62. Trawienie szkła fluorowodorem	117
63. Wybuchowe własności kwasu chlorowego zmieszanego z cukrem	121
64. Elektroliza roztworu chlorku sodu	124
65. Techniczna elektroliza chlorku sodu (przegroda porowata)	124
66. Techniczna elektroliza chlorku sodu (metoda Castnera)	125
67. Działanie metali alkalicznych na wodę	127
68. Próba na sól i potas w płomieniu palnika Bunsena	129
69. Próba na sól i potas w płomieniu palnika Bunsena	129
70. Rurka Plücker'a	130
71. Spektroskop	130
72. Metoda sycylijska wytapiania siarki	133
73. Destylacja siarki	133
74. Otrzymywanie siarki jednoskośnej	135
75. Siarka rombowa (kryształy)	135
76. Siarka jednoskośna (kryształy)	135
77. Synteza siarkowodoru	139
78. Siarkowodór z reakcji wymiany	139
79. Otrzymywanie dwutlenku siarki	142
80. Utlenienie siarkowodoru dwutlenkiem siarki	143
81. Otrzymywanie trójtlenku siarki metodą kontaktową	144
82. Schemat fabrykacji kwasu siarkowego metodą komorową	146
83. Otrzymywanie kwasu siarkowego metodą komorową (doświadczenie)	147
84. Spat dwójłomny	154
85. Piec do „wypalania wapna”	156
86. Rozkład węglanu wapnia	157
87. Spalanie magnezu w atmosferze pary wodnej	162
88. Krioskop	166
89. Ebullioskop	167
90. Barometryczny pomiar prężności pary roztworów	167
91. Badanie przewodnictwa elektr. roztworu	168
92. Elektroliza kwasu solnego	168
Portret M. Faradaya	169
93. Elektroliza różnych roztworów	170
Portret Svante Arrheniusa	171
94. Przyrządy do mierzenia objętości cieczy	179
95. Otrzymywanie azotu z powietrza (w zamkniętym naczyniu)	186
96. Otrzymywanie azotu z powietrza (metodą przepływową)	187
97. Otrzymywanie azotu ze związku chemicznego	191
98. Synteza amoniaku w eudiometrze z drucikami platynowymi	192
99. Piec do wyrobu karbidu	194
100. Otrzymywanie amoniaku z sialmiaku i równolegle chlorowodoru z sialmiaku	195
101. Spalanie amoniaku w tlenie	196
102. Utlenianie amoniaku w kontakcie z platyną	197
Działo obłąniczne w XVI wieku	201
103. Techniczne otrzymywanie kwasu azotowego z saletry	203

Portret Prezydenta Rzplitej I. Mościckiego	203
104. Schemat aparatury I. Mościckiego	204
105. Schemat aparatury Birkelanda i Eyde'go	204
106. Otrzymywanie tlenu azotu	212
107. Schemat obiegu azotu w przyrodzie	214
108. Piec elektryczny do otrzymywania fosforu	216
109. Otrzymywanie arsenu metalu	222
110. Wykrywanie arsenu	223
111. Barwa płomienia związku boru	227
112. Piec do elektrolizy boksytu	230
113. Otrzymywanie CO ₂ w aparacie Kippa	235
114. CO ₂ nie podtrzymuje palenia	236
115. CO ₂ jest cięższy od powietrza	236
116. Działanie CO ₂ na ogrzany cynk	236
117. Otrzymywanie sodu metodą Solvay'a	240
118. Otrzymywanie CO z CO ₂ i węgla	241
119. Otrzymywanie CO z kwasu mrówkowego	242
120. Bomba Berthelot'a	245
Mielerz w wieku XVI	249
121. Sucha destylacja drzewa	249
122. Pochłanianie przez węgiel drzewny ciał lotnych	250
123. Adsorpcja powietrza przez węgiel w niskiej temperaturze	251
124. Sucha destylacja węgla kamiennego	256
125. Schemat gazowni	259
126. Temperatura płomienia bunsenowskiego	261
127. Fala wybuchowa	261
128. Palnik Bunsena, Mekera i dmuchawkowy	262
129. Zbieranie gazu błotnego	265
130. Otrzymywanie metanu z węgliku glinu	266
131. Budowa cząsteczki metanu	268
132. Lampa górnicza	269
133. Dializator	273
Szklarze tebańscy	277
Huta szklana w XVI wieku	277
134. Smuga światła w roztworze koloidalnym	282
135. Pole widzenia ultramikroskopu w małym powiększeniu	283
136. Pole widzenia ultramikroskopu w dużym powiększeniu	283
Portret Smoluchowskiego	285
137. Ładunek el. cząstek koloidalnych	285
Portret Mendelejewa	291
138. Objętości atomowe i ciężary atomowe (wykres)	292
139. Ogniwo Daniella	309
Dzwony z „Pirotechnia” Biringoccio	311
140. Szlif cynku twardego	312
141. Szlif msiądzu	312
142. Szlif żeliwa szarego	312
143. Mufle do wytapiania cynku	316
Destylacja rtęci w XVI wieku	319
144. Szczypce do zbierania rtęci	320
145. Oczyszczanie rtęci	320
Rysunek alchemiczny: leo viridis	331
146. Wielki piec	338
147. Piec pudlarski	340
148. Konwertor	341
149. Piec Siemens-Martina	342
Portret Marii Skłodowskiej-Curie	354
150. Spintaryskop Crookesa	358
151. Doświadczenie Curie-Laborde'a	358
152. Trojaki promienie preparatu radowego	359
153. Pierwiastki promieniotwórcze i prawo okresowe	363

WSKAZÓWKI DOTYCZĄCE KSIĄŻEK POMOCNICZYCH DO NAUKI CHEMII.

Z zakresu ćwiczeń:

Do użytku uczniów:

Jan Harabaszewski: Ćwiczenia laboratoryjne z chemii.

Do użytku kierownika ćwiczeń:

S. Pleśniewicz: Podręcznik chemii.

J. Kozak i T. Orzelski: Ćwiczenia z zakresu chemii ogólnej.

Podręczniki gimnazjalne:

Z. Szeller, Chemia. E. Turkiewicz, Świat chemii. B. Duchowicz, Wiadomości z chemii.

Podręczniki uniwersyteckie:

J. Zawidzki: Chemia nieorganiczna. Smith Kendall: Chemia nieorganiczna. Ostwald: Zasady chemii nieorganicznej.

Pomocne przy corocznej rewizji i uzupełnieniu liczb podanych w książce:

Kalendarz Chemiczny, wyd. nakł. Zw. Inż. Chemików.

Mały Rocznik Statystyczny wyd. Gł. Urzędu Statystycznego.

Skorowidz nazwisk

Agricola Giorgio 97, 277.

Anderson 368.

Andrews i Tait 66.

Ampère 117.

Arrhenius Svante 171.

Arystoteles 23.

Aston i Thomson 364.

Auer von Welsbach 258.

Avogadro Amadeusz 67, 80, 83, 85, 88, 182, 237.

Balard 112.

Bartholin Erazm 154.

Becquerel H. 353.

Bergman T. 233.

Bernoulli 73.

Berthelot 245.

Berthollet 45, 80, 120, 164, 199.

Berzelius Jan Jakub 45, 82, 152, 286.

Bessemer H. 340.

Biringoccio Vannuccio 201, 249, 311, 319.

Birkeland i Eyde 204.

Black Józef 123, 233.

Blagden 165.

Bohr Niels 367.

Boltzmann 73.

Boyle Robert 23, 60, 71, 77, 216.

Brand 216.

Brin 32.

Brown 284.

Brownrigg i Watson 333.

Bunsen 90.

Bunsen i Kirchhoff 130, 188.

Caro 209.

Castner 124.

Cavendish 42, 61, 80, 202.

Chadwick 366.

Chancourtois 291.

Charles 71.

Clark 96.

Clausius 73, 171.

Courtois 114.

Cranston i Soddy 357.

Curie Piotr 356.

Curie Piotr i Laborde 358.

Dalton 73, 74, 78.

Davy Humphrey 40, 111, 118, 126, 213.

Deacon 110.

Debiegne 233.

Demokryt 77.

Dioskorides 319.

Dorn 357.

Döbereiner 49, 161, 290.

Dulong i Petit 92.

Dundonald 258.

Dumas Jan Chrzyciel Andrzej 45, 61, 74, 233

Edgeworth 213.

Eller 60.

Empedokles 23.

Eyde i Birkeland 204.

Fajans Kazimierz 364.

Faraday Michał 169, 237.

Frankland i Lockyer 188.

Fresenius 44.

Gahn 350.

Galissard de Marignac Jan Karol 45.

Galvani 126.

Gay-Lussac 61, 71, 80, 82, 264, 265.

Gay-Lussac i Humboldt 80.

Giesel 357.

Gilchrist i Thomas 341.

Graham T. 47, 90, 279.

Gray i Ramsay 357.

Haber 193.

Hahn O. i Meitner Liza 357.

Hall C. M. 229.

Hampson 33.

Haüy René Just 99.

Hérault P. L. T. 229.

Hooke R. 73.

Humboldt i Gay-Lussac 80.

Huyghens 154.

Huxley 290.

Jagnaux R. 277.

Janssen 188.

Kamiński i Pazdro 350.
Kirchhoff i Bunsen 130, 188.
Kossel W. 367.

Laborde i Curie Piotr 358.
Ladenburg 67.
Laue Max 101.
Lavoisier Antoni Wawrzyniec 26, 29, 40,
42, 59, 190, 201, 216, 233.
Leblanc Mikołaj 104, 149, 239.
Lebon 258.
Lecoq de Boisbaudran 297.
Leukipp 77.
Lockyer i Frankland 188.
Lukrecjusz 77.

Margraff 60.
Mariotte 71.
Marsden 366.
Martin 341.
Maxwell 73.
Meitner Liza i Hahn 357.
Mendelejew Dymitr 22, 70, 291, 297.
Meyer Lotariusz 291.
Meyer Wiktor 91.
Moissan 118.
Morley 62.
Mościcki Ignacy 203, 205.
Murdock 258.
Müller von Reichenstein 152.

Nernst 97.
Newlands 291.
Newton 77.
Nilson 297.
Noddackowie Walter i Ida 351.

Oczapowski Jan 30.
Olszewski Karol 189.
Olszewski i Wróblewski 33.

Pazdro i Kamiński 350.
Petit i Dulong 92.
Pliniusz 319, 322.
Priestley 24, 28, 199, 213.
Proust 44.
Prout 365.

Ramsay 188.
Ramsay i Gray 357.
Ramsay i Soddy 360.
Ramsay i Travers 189.
Raoult 165.
Rayleigh 188.
Regnault 185.
Roentgen W. C. 353.
Royds i Rutherford 360.
Rutherford D. 190.
Rutherford Ernest 359, 365.
Rutherford i Royds 360.
Rutherford Ernest i Soddy Frederick 361.

Scheele 24, 27, 111, 117, 216, 265, 350.
Schönbein 66.
Szkłodska-Curie Maria 25, 161, 354, 356.
Smoluchowski Marian 284.
Soddy i Cranston 357.
Soddy i Ramsay 360.
Soddy i Russel 364.
Soddy Frederick i Rutherford Ernest 361.
Soret 66.
Stahl 23, 27, 29, 60.
Stas Jan Serwacy 45, 233.

Śniadecki Jędrzej 24, 30, 190, 333.
Świętosławski Wojciech 167.

Tait Andrews 66.
Thomas i Gilchrist 341.
Thomson J. J. 360.
Thomson i Aston 364.
Tokarski 350.
Travers i Ramsay 189.

Van Helmont 233.
Vauquelin 351.
Van Marum 66.
Volta Aleksander 126.

Watson i Brownrigg 333.
Winkler 297, 299.
Winogradskij 198.
Wöhler F. 229.
Wróblewski i Olszewski 33.

Skorowidz rzeczowy

Adsorpcja 249.
Agat 271.
Aktyn 232, 357.
Aktynowy szereg 364.
Akumulator ołowiany 304.
Akwamaryn 164.
Alabaster 150.
Alchemia 23, 27, 59, 132, 190, 216, 233,
302, 319.
Alembik 57.
Algi 153.
Alkalia 123.
„ Lavoisier'a 24.
Alkaliczne ziemie Lavoisier'a 24.
Alkohol bezwodny 65.
„ etylowy 177.
Alotropia 67, 218, 246, 300.
Alpaka p. nowe srebro.
Aluminium p. glin
Aluminotermia 231.
Aluwium 384.
Ałun chromowy 352.
Ałuny 151.
Amalgamat 124, 320, 334.
Ametyst 270.
Amfoteryzm 224, 232, 303, 306, 317,
352.
Amon 199.
Amoniak 192.
Amoniak dysocjacja 193.
„ nitryfikacja 198, 200.
„ synteza 192.
„ własności 198.
Amonity 382.
Amonu azotan 52, 213.
„ chlorek 196.
„ chloroplatynian 334.
„ związki 194, 199, 239.
Analiza dmuchawkowa 370.
„ jakościowa 199, 225.
„ kationów 199.
„ widmowa 130, 188.
Analizy reakcja 21.
Andezyty 372.
Anglezyt 150, 301.
Anhydryt 55, 132, 150, 153, 374, 383.
Anion 171.
Anoda 124, 171.

Antracyt 246, 252.
„ (skład) 254, 255.
Antymon 221.
Antymonit 137, 222.
Antymonu związki 224.
Aparat Dumas'a 61.
„ Kippa 44.
Apatyt 116, 154, 215.
Aragonit 155.
Archaiczna era 380.
Argentyt 326.
Argirodyt 299.
Argon 187.
Argonowców własności 190, 289.
Arkanit 150.
Arsen 221.
Arsenki 137.
Arsenopiryt 222.
Arsenowe lustro 370.
Arsenu związki 222–225.
Arszenik 222.
Artezyjskie wody 383.
Asocjacja 211.
Asymilacja CO₂, 36.
Atmoliza 47, 186.
Atom 77.
Atomowa liczba 299.
„ objętość 292.
Atomowe ciepło 92.
Atomowy ciężar 83.
Atomowych ciężarów tablica 86.
Atomów rozpad 361.
Atomu budowa 365.
„ pojemność cieplna 92.
„ wodoru masa 182.
Augity 155, 161, 228, 274.
Azbest 162.
„ platynowany 145.
Azot 190.
Azotki 192, 228.
Azotniak 194.
Azotowców własności 226, 290.
Azotu obieg w przyrodzie 214.
„ skraplanie 33.
„ związki 192–213.
„ tlenki 74.
Azuryt 245, 323.
Azydek ołowiu 208.

Bakterie nitryfikujące 198.
 Bar 159.
 Barowy siarczan 69, 148.
 „ tlenek 33, 69.
 Baru nadtlenuk 69, 70.
 Baryt 132, 150, 159.
 Bazalt 335, 372, 382.
 Bazalty wolińskie 382.
 Bejcowanie ziarn 324.
 Belemnity 382.
 Benzen 209, 260.
 Beryl 164.
 Bezpostaciowe ciała 100.
 Bezwodne sole 64.
 Bezwodniki kwasowe 40, 63.
 Białek wysalanie 286.
 Biel cynkowa 317, 345.
 „ ołowiana 70, 303, 345.
 Bielenie 35, 69, 70, 109, 112, 120, 126,
 134, 143, 152, 158.
 Biosfera 36, 245.
 Biotyt 55, 128, 274.
 Biureta 179.
 Bizmut 221.
 Bizmutu związki 224.
 Blenda cynkowa 132, 137, 162, 301, 316,
 318.
 „ Sidot'a.
 „ smolista 356.
 „ uranowa 356.
 Boksyt 228, 270.
 Bomba kalorymetryczna 245.
 Bor 226.
 Boracyt 227.
 Boraks 227.
 Bornit 323.
 Borokrzemiany 226.
 Boru związki 227.
 Braunsztyn 350.
 Brąz 300, 313, 324.
 „ glinowy 230.
 Brązal 313.
 Brom 112.
 Bromu związki 113, 119.
 Brykiety węglowe 255.
 Brylant 98, 246.
 Brytania 313.
 Caput mortuum 347.
 Celestyn 150, 159.
 Cement dentystyczny 318.
 „ portlandzki 158, 279.
 Cementacja 323.
 Cementyt 343.
 Cer 215.
 Ceramika 232, 278.
 Ceru tlenek 258.
 Cerusyt 155, 301.
 Cez 131.
 Chalcedon 271.
 Chalkopiryt 138, 323.

Chalkozyn 323.
 Chlor 94, 127, 140.
 Chlorany 120, 176.
 Chloranami utlenianie 31, 121.
 Chlorek bielący 120, 152.
 „ sodu p. sodu chlorek.
 Chlorki siarki 152.
 Chlorku sodu elektroliza 183.
 Chlorofil 162.
 Chloroplatynian amonu 334.
 Chlorowców własności 119, 289.
 Chlorowódor 103, 196.
 Chlorowodoru własności 105.
 Chloru odkrycie 40.
 „ otrzymywanie 107.
 „ własności 108, 111, 127.
 „ tlenowe połączenia 119.
 „ występowanie 94.
 „ zastosowanie 57.
 „ związki 94, 103, 119.
 Chloryt 161, 274.
 Chłodnie 198, 237.
 Chrom 351.
 Chromit 351.
 Chromowa mieszanina 353.
 Chromowanie 345, 352.
 Chromu trójtlenek 70.
 „ siarczan 151.
 „ związki 352.
 Ciała bezpostaciowe 100.
 „ jednolite i niejednolite 14.
 „ jednorodne i niejednorodne 14.
 „ krystaliczne 98, 100.
 „ proste 22, 67.
 „ w stanie przegrzania i przechłodze-
 nia 136.
 Ciecz bordoska 324.
 „ przechłodzona 275.
 Cieczy rozpuszczalność 19.
 Ciekła faza 15.
 Cieplice 53, 95.
 Ciepło atomowe 92.
 „ reakcji 243.
 „ spalania 40, 244.
 „ właściwe 92.
 „ zobojetniania 180.
 Ciężar atomowy 83, 86, 298.
 Ciężaru cząst. oznaczenie 88, 166.
 Ciężary właściwe par 91.
 Cukier gronowy 177.
 Cyjan 264.
 Cyjanamid wapnia 194.
 Cyjanek potasu p. potasowy cyjanek.
 Cyjanowódor 265.
 Cyjanozłocien sodu 331.
 Cylinder Freseniusa 44.
 Cyna 299.
 Cynfolia 300.
 Cynk 44, 236, 315, 330.
 Cynkowa biel 317, 345.
 „ blenda 132, 137.

Cynkowanie żelaza 345.
 Cynkowy pył 317.
 Cynku rudy 382.
 „ siarczek 142.
 „ światowa produkcja 316.
 „ związki 317.
 Cynober 132, 138, 159.
 Cynowanie żelaza 345.
 Cynowe piaski 300.
 Cynowy trąd 300.
 Cyny alotropia 300.
 „ dwutlenek 70.
 Czap 242.
 Częsteczki 77.
 Częsteczkowego ciężaru oznaczenie patrz:
 Ciężaru cząsteczkowego oznaczenie.
 Częsteczkowe przewodnictwo patrz: prze-
 wodnictwo cząsteczkowe.
 Czerń platynowa 62.
 Czwartorzęd 383.
 Destylacja rtęci 219.
 „ siarki 133.
 „ sucha drzewa 248.
 „ sucha węgla 256.
 „ wody 57.
 Devon 381.
 Dezintegracja 361.
 Dezynfekujące środki patrz: odkażanie.
 Diabaz 372, 381.
 Dializa 273.
 Dialogit 155, 350.
 Diamant 98, 99, 246, 247, 370.
 Diaspor 229.
 Dmuchawkowa analiza 370.
 Dolomit 155, 161, 341, 374, 381.
 Drewna skład 252.
 Drobiny 77.
 Drogie kamienie 99, 164, 246, 270, 271.
 „ syntetyczne 229.
 „ Drzewko Saturna 301.
 Drzewo opałowe (skład) 254, 255.
 Duralumin (dural) 230, 313.
 Dwójłomność kalcytu 154.
 „ optyczna 154.
 Dwutlenek węgla 233.
 Dwutlenku węgla własności 237.
 Dyfuzja 273.
 „ gazów 46.
 Dym 15.
 Dynamit 209.
 Dysocjacja 156, 193, 203, 211.
 „ elektrolityczna 172, 195, 227.
 Ebonit 134.
 Ebulioskop 166.
 Egzotermiczne reakcje 48, 244.
 Ekabor 297.
 Ekaglin 297.
 Ekakrzem 297.
 Ekshaustor 259.

Eksykator 65.
 Elektrochemiczny szereg metali 43, 308.
 Elektrody 168, 171.
 Elektrolity 168.
 Elektrolityczna rafinacja miedzi 323.
 Elektroliza 168, 171, 183.
 „ boksytu 229.
 „ chlorku sodu 111, 124, 183.
 „ fluorku potasu 118.
 „ kwasu siarkowego 184.
 „ kwasu solnego 183.
 „ ługu sodowego 184.
 „ roztworu amoniaku 197.
 „ siarczanu ołowiu 304.
 „ wody 32, 44, 62, 67.
 Elektron 360, 365.
 „ dodatni 368.
 Elektroskopowa metoda 363.
 Elektrowartościowość 183.
 Elektryczne ogniwa 309.
 Elementarny ładunek 173.
 Emulsja 15.
 Endotermiczne reakcje 49, 244.
 Enstatyt 162.
 Epoki geologiczne 379.
 Erozja 55, 373.
 „ lodowcowa 383.
 Ery geologiczne 379.
 Eudiometr Hofmanna 79.
 Eutektyki 311.
 Fabrykacja p.: otrzymywanie techn.
 Fajans 279.
 Fala wybuchowa 261.
 Falszowanie maki 150.
 Farby malarskie 70, 150, 303, 304, 317,
 318, 347, 353.
 Fazy 15.
 Fenolofaleina 178.
 Fermentacja 234.
 Ferromangan 350.
 Ferryt 343.
 Filtrowanie wody 53, 57.
 Flaszka Mariotte'a 103.
 „ Woulfe'a 46.
 Flisz 382.
 Flogiston 23, 27, 60, 190.
 Fluor 116, 127.
 Fluorek wapnia 116.
 Fluorescencja 358.
 Fluorowódor 117.
 Fluoru otrzymywanie 118.
 „ związki 116, 119.
 Fluoryt 116, 155.
 Fluorytu soczewki 117.
 Formacje geologiczne 379.
 Fosforany 36, 215.
 Fosforiak 218.
 Fosforowódor 218.
 Fosforu pięciotlenek 39, 65, 210, 219, 318.
 „ związki 218—221.

Fosforytowa mączka 220.
Fosforyty 116, 154, 215.
Fosforyzacja 158, 160, 216, 353.
Fosfor 214.
Fosgen 243.
Fotochemiczne reakcje 108, 110.
Fotografia 152, 328.

Gal 297.
Galena 132, **137**, 150, 301, 326.
„ srebronośna 326.
Galman 316, 318.
Galwaniczne pokrywanie metali 345, 352.
Garnieryt 349.
Gaśnice 237.
Gaz błotny 265.
„ doskonały 72.
„ generatorowy 235, 241.
„ rozwesalający 213.
„ świetlny 43, 193, 241, **256**.
„ wodny (gaz wodnoczadowy) 241, 257.
„ ziemny 266, 383.
Gazomierz 267.
Gazowa faza 15.
Gazowni schemat 258.
Gazów dyfuzja 46.
„ gęstość 88.
„ osmoza 46.
„ rozpuszczalność 19.
„ szlachetnych własności 190, 289.
„ teoria kinetyczna **73**, 89.
Gazy bojowe 112.
„ wulkaniczne 42, 94, 139, 143, 190, 227.
„ szlachetne 185, 187.
Gąbki 215.
Geochemia 375.
Geofizyka 376.
Geologia 369, **375**.
„ dynamiczna 384.
„ historyczna 376.
Geologiczna budowa terenu 377.
Geologiczne formacje 379.
Geologiczny wiek 378.
German 297, 299, 306.
Gęstość gazów 88.
Gips 55, 132, 150, 153, 374, 383.
Glauberska sól 151.
Glazeryt 150.
Gleby 128, 384.
Glejta 210, **303**,
Glin **228**, 310.
Glinka porcelanowa 55.
Glinokrzemiany 232, 273.
Glinowców własności 290.
Glinu węglík 266.
„ siarczan 151.
„ związki **231**.
Gliny 55, 229, 373.
„ plastyczność 278.
Głazy narzutowe 383.
Gnejs 247, 374.

Grafit 101, **246**.
Grafitowy smar 247.
Gramocząsteczka 89.
Granaty 155, 161.
Granit 372, 381.
„ tatrzański 374.
Grochowiec 155.
Gruntów meliorowanie 157.
Grupa wodorotlenowa 85.
Gruszka Bessemera 340.
Guano 216.

Hartowanie stali 342.
Hel 187, 360.
Heliotrop 271.
Hematyt 55, 335.
Hemoglobina 41.
Hipoteza Avogadry 67, 80, 83, 85, 88.
„ II Avogadry 71.
„ Haüy'ego 100.
Hornblendy 155, 161, 228, 274.
Hydraty 64.
Hydrocynkit 245.
Hydrofilowe koloidy 286.
Hydrofobowe koloidy 286.
Hydroliza 152, 158, 224, 240, 243.
Hydrosfera 35.
Hygroskopijne ciała 125.
„ sole p.: osuszające środki.

Identyfikacja 58.
Ily 373, 383.
„ krzemionkowe 55.
„ wapienne 55, 154, 159.
„ solonośne 383.
Impregnacja drzewa 318.
Iryd 332.
Itr 232.
Izomorficzne minerały 155, 274.
Izomorfizm 137.
Izotopia 299, **364**.

Jądro atomowe 365.
„ ziemi 215, 226.
Jeziora zastoinowe 383.
Jezowce 382.
Jod 113.
Jodowodór **116**, 218.
Jodu związki 116, 119.
Jodyna 115.
Jon **171**, 174, 195, 355, 367.
Jonizacja 355.
Jonizacyjny prąd 355.
Jonów teoria 168.
„ reakcja 174.
Jura 382.

Kadm 318.
Kadmowców własności 315.
Kainit 128, **162**.
Kalamín 316.

Kalcyt 98, 150, 154.
 Kalcytu dwójłomność 154.
 Kalomel 321.
 Kalorymetryczna bomba 245.
 Kamień kotłowy 56.
 „ piekielny 328.
 „ szpruflowy 155.
 Kamionka 279.
 Kaolin 55, 229, 270, **275**.
 Karbid 194.
 Karbon 381.
 Karbonado 247.
 Karbonizacja 254.
 Karbonyl 243.
 Karbunnd 98, 272, 287.
 Karnalit 106, 128, **162**.
 Kasyteryt 300.
 Kataliza 31.
 Katalizatorów zatrucie 145.
 Katalizatory 31, 49, 62, 69, 111, 144, 193,
 197, 205, 206, 267, 325, 334, 349.
 Kation 171.
 Kationów analiza 199, 225.
 Katoda 124, 171.
 Kauczuku wulkanizacja 152.
 Kerargiry 106, 327.
 Kizeryt 151, **162**.
 Klasyfikacja pierwiastków 290.
 Klejnoty p.: drogie kamienie.
 Kłewit 188.
 Koagulacja 281, 285.
 Kobalt 348.
 Kobaltu związki 349.
 Koks 193, 235, 252.
 Koksownictwo 259.
 Koloidy **279**, 328.
 Kondensor 259.
 Konkrecje 215.
 Konstanta 313.
 Kontakt p.: katalizatory.
 Konwersja 206.
 Konwertor 340.
 Koralgor 327.
 Korozja 344.
 Korund 98, 229.
 Kostna tkanka 245.
 Kreda (system) 382.
 „ pisząca 155, 382.
 Kriolit 116, 229.
 Krioskop 166.
 Krokoit 351.
 Kruszcowe żyły 301.
 Krwi tamowanie 286, 348.
 Krypton 187.
 Krystalizacja wielokrotna 356.
 Krystalografia 369.
 Krystalograficzne układy 101.
 Krystaloidy **280**.
 Kryształ górski 270.
 Kryształów budowa 97, 99.
 „ łupliwość 97.

Kryształów pękanie 97.
 „ sieć przestrzenna 174.
 „ struktura 99.
 „ twardość 98.
 Krzem 269, 286.
 Krzemiany 273.
 „ uwodnione 128.
 Krzemienie 271, 382.
 Krzemionka 269.
 Krzemoetan 287.
 Krzemu obieg w przyrodzie 270.
 „ związki 270, 286.
 Krzepnięcia temperatury obniżenie 165.
 Ksenon 187.
 Kuli ziemskiej budowa 132.
 Kulomb 170.
 Kupryt 323.
 Kurz 15.
 Kwarc mleczny 270.
 „ pospolity 270.
 Kwarcyt 374.
 Kwas arsenowy 224.
 „ azotawy 210.
 „ azotowy 145, 180, 207.
 „ „ dymiący 211.
 „ borny 227.
 „ chloroplatynowy 334.
 „ chlorowodorowy p.: kwas solny.
 „ chlorowy 121.
 „ cynowy 301.
 „ czteroborowy 228.
 „ fosforawy 221.
 „ fosforowy 219.
 „ jodowodorowy 116.
 „ komorowy 146.
 „ metaborowy 227.
 „ metafosforowy 219.
 „ metakrzemowy 273.
 „ mrówkowy 242.
 „ nadmanganowy 351.
 „ ołowiany 303.
 „ ortofosforowy 219.
 „ ortokrzemowy 273.
 „ pikrynowy 209.
 „ pirofosforowy 221.
 „ podchlorawy 120.
 „ siarkawy 39, 142.
 „ siarkowodorowy 141.
 „ siarkowy 145, 180, 185.
 „ solny 104, 147, 180, 208.
 „ szczawiowy 181.
 „ węglowy 238.
 Kwasem siarkowym odwadnianie 209.
 „ siarkowym osuszanie 65, 148.
 Kwasoodporne metale 145, 207, 302, 311.
 „ 324, 327, 333, 334, 346.
 „ szkło 276.
 „ „
 „Kwasoród“ 30.
 Kwasowa reszta 40.
 Kwasowe bezwodniki 40, 63.
 Kwasu azotowego własności 207.

Kwasu siarkowego elektroliza 184.
 „ „ otrzymywanie 145.
 „ „ prod. światowa 149.
 „ „ rozcieńczanie 148.
 „ solnego elektroliza 183.
 „ „ otrzymywanie 103, 104, 147.
 Kwasy 40, 63, 176.
 „ beztlenowe 40.
 „ chromowe 352.
 „ wielozasadowe 104.
 Kwiat siarczany 133.
 Lakmus 176, 178.
 Lampa Davy'ego 268.
 „ Döbereinera 49.
 „ kwarcowa 271.
 Lampki neonowe 189.
 Lantan 232.
 Lapis infernalis 328.
 Lawa 372.
 Lepidolit 131.
 Less 374, 384.
 Liczba atomowa 299.
 „ Avogadry 89, 182.
 Limonit 55, 335.
 Linie Fraunhofera 188.
 Lit 131.
 Litosfera 35.
 Lodowce 383.
 Lut 300, 313.
 Lutecium 315.
 Ładunek elementarny 173.
 „ jonu wodoru 182.
 Ług pokrystaliczny 95.
 Ługi p. alkalia.
 „ popielne 123.
 Ługowanie 55.
 Łupki 381, 383.
 „ fliszowe 383.
 „ gliniaste 374.
 „ mikowe 374.
 „ szyfrowe 374.
 Łupkowych skał budowa 374.
 Łupliwość kryształów 97, 154.
 Łyszczki 161.
 Magma 372.
 Magmatyczne skały patrz: skały wybuchowe.
 Magnal 230, 313.
 Magnetometryczne badania 336.
 Magnetyt 55, 335, 348.
 Magnez 161, 228, 236, 237, 286, 310.
 Magnezja palona 163.
 Magnezu związki 162.
 Magnezyt 155, 162, 235.
 Malachit 245, 323.
 Mangan 350.
 Manganu wielotlenki 70, 350.
 „ związki 350.

Margle 155, 158, 374, 382.
 Markusyit 138.
 Marmur 155, 235, 374, 381.
 Martenzyt 343.
 Mastodonty 383.
 Masy przemiana w energię 27.
 „ zachowania prawo 26.
 Masykot 303.
 Materia 13.
 Materiały wybuchowe 121, 208.
 Materii niezniszczalność 25.
 Mazur 351.
 Mączka fosforytowa 220.
 „ kostna 220.
 Maki fałszowanie 150.
 Meliorowanie gruntów 157.
 Metale alkaliczne 123.
 „ ciężkie 307.
 „ i niemetalowe 24, 226.
 „ kwasoodporne p.: kwasoodporne metale.
 „ lekkie 43, 307.
 Metali elektrochemiczny szereg 43, 308.
 „ oczyszczanie 228.
 „ podział 307.
 „ produkcja światowa 310.
 „ siarczki 141.
 „ spawanie 35, 49.
 „ tlenków redukcja 231, 243.
 Metalografia 343.
 Metalurgia cynku 316.
 „ metali 310.
 „ miedzi 323.
 „ ołowiu 301.
 „ złota 330.
 „ żelaza 337.
 Metamorficzne skały 374.
 Metan 234, 253, 265, 287.
 Meteoryty 42, 52, 335, 348.
 Metoda amalgamacji 330.
 „ Bessemiera 340.
 „ Birkeland'a i Eyde'go 204.
 „ Brina 32.
 „ Bunsena 90.
 „ Deacona 110.
 „ Dumas'a 90.
 „ Franka i Caro 194.
 „ Habera 193.
 „ Héroulta 229.
 „ Kastnera 124.
 „ komorowa 145.
 „ kontaktowa 145.
 „ Leblanc'a 104, 239.
 „ Lindego 33, 206.
 „ Marsha 223.
 „ Meyera 91.
 „ Mościckiego 203.
 „ Siemens'a i Martina 341.
 „ Solvay'a 239.
 „ Thomasa 341.
 Mezozoiczna era 382.

Mgła 15.
 Miana roztworu nastawianie 182.
 Miareczkowanie 178.
 Miedź 142, 212, 322.
 Miedź elektrolityczna 323.
 Miedzi rafinacja 323.
 „ związki 324.
 Miedziawy chlorek 111.
 „ siarczek 141.
 Miedziowy chlorek 109.
 „ siarczan 64, 148.
 „ tlenek 50, 86, 196, 207, 228.
 Miedziowców własności 322.
 Mielerze 248.
 Mieszanina piorunująca 47.
 Mieszaniny 14, 19.
 Miki 27, 55, 128, 274.
 Mikroklin 128, 273.
 Mineralogia 369.
 Mineralów fizyczne cechy 370.
 „ grupy 371.
 „ skład 36.
 Mineralu rysa p.: Rysa mineralu.
 Minia 304.
 Mleko siarczane 135.
 Mol 89.
 Molekuły 77.
 Molibden 351.
 Molowe roztwory 178, 180.
 Monel 313.
 Morena 383.
 Mosiądz 313, 324.
 Murarska zaprawa 157.
 Muskowit 55, 128, 274.
 Nadchlorany 121, 124.
 Nadmanganianem potasu utlenianie 31, 107, 351.
 Nadtlenki 70.
 Napięciowy szereg metali p. elektrochemiczny szereg metali.
 Nasycone roztwory 18.
 Nawozy azotowe 200, 202.
 „ potasowe 162.
 „ sztuczne 128, 150, 162, 194, 198, 200, 202, 220.
 Nawożenie gleby 128.
 Negatyw 329.
 Neogen 379, 382.
 Neon 187.
 Neonu izotopy 364.
 Neozoiczna era 379, 382.
 Neutralizacja p.: reakcja zobojętniania.
 Neutron 366.
 Nienasycone roztwory 18.
 Niezniszczalność materii 25.
 Nikiel 267, 348.
 Nikielin 313.
 Niklowanie 345.
 Niklu karbonylek 243.
 „ związki 349.

Nitroceluloza 208.
 Nitrogliceryna 208.
 „Nitrous air“ 28.
 Nitrowanie 209.
 Nitrozwiązki 210.
 Nitryfikacja amoniaku 198, 200.
 Nitryfikujące bakterie 198.
 Normalne roztwory 181.
 Nowe srebro 313, 324.
 Objętość atomowa 292.
 Obornik 200.
 Odbarwianie węglem 251.
 Odczynnik na chlorki 56, 106, 175.
 „ „ chrom 353.
 „ „ cynk 318.
 „ „ fosforany 221.
 „ „ jod 115.
 „ „ kwasy 178.
 „ „ siarczany 148, 159.
 „ „ sól i potas 129, 224.
 „ „ srebro 106, 175, 327.
 „ „ zasady 178.
 Odczynniki 176, 199.
 „ p.: także wykrywanie.
 Oddychanie 41.
 Odkazające środki 69, 70, 115, 120, 121, 157, 158, 227, 265, 317, 321, 324, 328, 351.
 Odkrywki skał 376.
 Odpuszczanie stali 343.
 Odsmalacz 259.
 Odtleniające środki 50, 116, 141, 143, 163, 196, 231, 243, 300, 310.
 Odtlenianie 50, 148, 217, 222, 236, 237, 272, 287, 300, 317, 339.
 Odtrutki p.: Zatrucie.
 Odwadnianie 65, 210.
 „ kwasem siarkowym 209, 242.
 „ p. także osuszanie.
 Ognie sztuczne 121.
 Ogniwo Daniella 309.
 „ galwaniczne 126.
 Okludacja 51.
 Okres połówkowy 361.
 Oksyhemoglobina 41.
 Oliwin 161, 275.
 Ołowiana biel 70, 303, 345.
 Ołowianka 137.
 Ołowiały chlorek 106.
 Ołowiu azotan 211.
 „ chromian 353.
 „ dwutlenek 70, 302.
 „ rudy 382.
 „ tlenek 210, 304.
 „ związki 303.
 Ołów 301.
 Ołówki 247.
 Onyks 271.
 Opal 271.
 Opalowa wartość paliwa 252.

Opoka 382.
 Optyka kryształów 154.
 Oranż metylowy 178.
 Orsztyń 337.
 Ortec p.: Amalgamat.
 Obniżenie temp. krzepnięcia 165.
 Ortoklaz 55, 128, 273.
 Osm 332.
 Osmoza gazów 46.
 Osuszenie 65, 125, 148, 157, 158, 219, 318.
 Otrzymywanie techn. p. również Metalurgia.
 Otrzymywanie techn. aluminium p.:
 „ „ glinu.
 Otrzym. techn. amoniaku 193.
 „ „ bromu 112.
 „ „ chloranów 121.
 „ „ chloru 111.
 „ „ dwutlenku węgla 235.
 „ „ fosforu 216, 271.
 „ „ glinu 220.
 „ „ jodu 114.
 „ „ kwasu azotowego 197.
 „ „ siarkowego 145, 316.
 „ „ solnego 104, 147.
 „ „ ługu 124.
 „ „ nadtlenu wodoru 69.
 „ „ siarczynu miedzi 324.
 „ „ siarczku węgla 264.
 „ „ siarki 133.
 „ „ sodu 239.
 „ „ superfosfatów 220.
 „ „ tlenu 33.
 „ „ wapna 156.
 „ „ wodoru 44, 125.
 Otwornice 153.
 Oziębiki 198, 237.
 Ozon 66.
 Ozonu zastosowanie 57.
 Pak 255.
 Paleogen 379, 382.
 Paleogeografia 380.
 Paleontologia 378.
 Paleozoiczna era 379, 381.
 Paliw stałych skład 254, 255.
 Paliwa stałe 252.
 „ „ wartość opałowa 252.
 Pallad 52, 332.
 Palladu chlorek 243, 257.
 Palnik Bunsena 259.
 „ „ dmuchawkowy 263.
 „ „ Meckera 263.
 Patyna 324.
 Peptyzacja 281.
 Perhydrol 69.
 Perlit 343.
 Perla boraksowa 228, 370.
 „ „ fosforowa 370.
 Perm 95, 379, 381.
 Petrografia 369, 371.

Piana 15.
 Piargi 373.
 Piasek 373.
 Piaskowce 55, 373, 381, 382.
 Piec pudlarski 340.
 „Pierwiastek ognia“ 132.
 Pierwiastki amfoteryczne 224, 231, 303.
 „ „ chemiczne 22, 67.
 „ „ promieniotwórcze 353.
 „ „ ziem rzadkich 314.
 Pierwiastków klasyfikacja 290.
 „ „ okresowy układ 291, 314.
 „ „ oktawy 291.
 „ „ podział na gromady 295.
 „ „ promieniotwórc. szeregi 364.
 „ „ układ (tablica) 293.
 „ „ wartościowość 367.
 „ „ widma 129.
 „ „ własności fizyczne patrz: Własności fizyczne.
 „ „ zasada zachowania 25.
 Piorunian rtęci 208.
 Pipeta 179.
 Piroluzyt 350.
 Piryty 132, 138, 145, 264, 335, 348.
 „ „ magnetyczny 349.
 Piryty wietrzenie 138.
 Plagioklaz 55, 128, 274.
 Platyna 52, 333.
 Platynocyjanek baru 358.
 Platynowa czerń 62, 144, 334.
 „ „ gąbka 334.
 Platynowców własności 332.
 Platynowy azbest 145.
 Platyny produkcja światowa 333.
 „ „ topienie 49.
 „ „ związki 334.
 Plomba metalowa dentystyczna 318.
 Płaszczowiny 377.
 Płomień 49.
 „ „ tlenowodorowy 35, 49.
 Płyny elastyczne 27.
 Pochłaniacze masek przeciwigazowych 250.
 Podchloryny 120, 124.
 Podwyższenie temp. wrzenia 166.
 Polaryzacyjne przyrządy 154.
 Polewa 279.
 „ „ garncarska 95.
 Polimorficzne odmiany 155.
 Polimorfizm 138.
 Polon 153, 356.
 Popiół roślinny 114, 122.
 Porcelana 279.
 Porcelanowa glina 55.
 Porfir 372, 381.
 Potas 122, 237, 310.
 Potasowców własności 131, 289.
 Potasowe nawozy p.: Nawozy potasowe
 „ „ sole 114, 128.
 Potasowy cyjanek 264, 328, 330.
 Potasu azotan 64, 210.

Potasu chlorek 124.
 „ „ chromiany 352.
 „ „ jodek 68.
 „ „ odkrycie 126.
 „ „ siarczany 151.
 „ „ wodorotlenek 123.
 „ „ związki 122–129.
 Potaż 123, 201, 239.
 „ „ żrący 125.
 Powietrza analiza 187.
 „ „ skład 185, 187.
 „ „ skraplanie 33, 186.
 „ „ własności fizyczne 186.
 Powietrze 41.
 „Powietrze alkaliczne“ 199.
 „Powietrze czyste“ Lavoisier'a 29.
 „Powietrze palne“ 61.
 „Powietrze zepsute“ Lavoisier'a 29, 190.
 „Powietrze życiowe“ 61.
 Powinowactwo chemiczne 164.
 Pradolina 384.
 Prawo Boyle'a 71.
 „ „ Charles'a 71.
 „ „ chemiczne Daltona 74.
 „ „ Daltona 73.
 „ „ Faraday'a 170.
 „ „ Gay-Lussac'a 71.
 „ „ Gay-Lussac'a (chem.) 80.
 „ „ Grahama 47, 90.
 „ „ niezniszczalności materii 23.
 „ „ przesunięć 364.
 „ „ Raoult'a 166.
 „ „ równoważników 75.
 „ „ stałości składu 44.
 „ „ wielokrotności stosunków 74.
 „ „ zachowania masy 26.
 Prężność pary hydratu 65.
 Proch p. także Materiały wybuchowe.
 „ „ bezdymny 134, 201, 208.
 „ „ czarny 134, 208.
 „ „ strzelniczy 201.
 Produkcja światowa cynku 316.
 „ „ „ kw. siarkowego 140.
 „ „ „ metali 310.
 „ „ „ platyny 333.
 „ „ „ srebra 326.
 „ „ „ złota 331.
 „ „ „ żelaza 342.
 Profile geologiczne 378.
 Promieni Roentgena ugięcie 100.
 Promienie α , β , γ 359.
 Promienie X 353.
 Promieniotwórcze przemiany 25.
 Promieniotwórczość 354.
 Protoaktyn 357.
 Proton 365.
 Przechłodzone ciało 136.
 Przegrzane ciało 136.
 Przełam 370.
 Przemiany promieniotwórcze 25.
 Przesysane roztwory 19.

Przewodnictwo cząstkowe 172.
 Pumeks 372.
 Pyrex 276.
 Rad 161, 356.
 Radical muriatique 40.
 Radioaktywność 354.
 Radiologia 25.
 Radon 187, 357.
 Radu chlorek 357.
 Rafinacja miedzi 323.
 „ „ złota 330.
 Rdzewienie 344.
 Reakcja analizy 21.
 „ „ chemiczna 13, 20.
 „ „ główna 31.
 „ „ jonów 174.
 „ „ nitrowania 209.
 „ „ poboczna 31.
 „ „ syntezy 20.
 „ „ zobojętniania 178, 180, 194, 195.
 Reakcje egzotermiczne 48, 244.
 „ „ endotermiczne 49, 244.
 „ „ fotochemiczne 108, 110.
 „ „ nieodwracalne 148, 164, 173, 175.
 „ „ odtleniania p.: Odtlenianie.
 „ „ odwracalne 51, 148, 163, 164, 173, 200, 225.
 „ „ utleniania p.: Utlenianie.
 Reakcji ciepło 243.
 Redukcja 50.
 „ „ tlenków metali 231, 243.
 Redukujące środki p.: Odtleniające środki.
 Regenerator 338.
 Reguła Berthollet'a 164.
 Ren 351.
 Rod 332.
 Rodnik 85.
 Rodnik amonowy 199.
 Rodonit 350.
 Rogowce 270, 374.
 Romboedr 100.
 Ropa naftowa 42, 132, 190, 246, 383.
 Rozcieńczenie roztworów 172.
 Rozpuszczalnik 17.
 Rozpuszczalność 17.
 „ „ cieczy 19.
 „ „ gazów 19.
 „ „ ołowiu w wodzie 302.
 Roztworów przewodnictwo 169.
 „ „ rozcieńczenie 172.
 „ „ stężenie 17.
 Roztworu miana nastawianie 182.
 Roztwory 16.
 „ „ koloidalne 283.
 „ „ molowe 178, 180.
 „ „ nasycone 18.
 „ „ nienasycone 18.
 „ „ normalne 181.
 „ „ przesycone 19.
 „ „ równocząsteczkowe 165.

Roztwory równoważne 181.
 „ wodne 165.
 Roztwór Fehlinga 325.
 Równocząsteczkowe roztwory 165.
 Równopostaciowość 137.
 Równoważne roztwory 181.
 Równoważnik chemiczny 45, 75, 83.
 Rtęci oczyszczanie 319.
 „ złoza 319.
 „ związki 321.
 Rtęciawy chlorek 106.
 Rtęciowy cyjanek 264.
 „ tlenek 30, 50, 63.
 Rteć 319.
 Rubid 131.
 Ruchy Brown'a 284.
 Ruda bobowa 336.
 „ darniowa 336.
 „ żelazna 335.
 Rumosz skalny 377.
 Rurka Plückerowska 130.
 Ruten 332.
 Rysa minerału 370.
 Sadza 248.
 Saletra chilijska 202.
 Saletarnie 201.
 Saletry 191, 201.
 Salmiak 94, 106.
 Saturacja 156.
 Scyntyllacja 358.
 Selen 152.
 Selenki 137.
 Serpentyń 161.
 „ nikłowy 349.
 Sferosyderyt 337.
 Siarczane mleko 135.
 Siarczany 150.
 „ kwiat 133.
 Siarczki 137.
 „ obojętne i kwaśne 141.
 „ metali 141.
 Siarka 132.
 „ pryzmatyczna 134.
 „ rombowa 134.
 „ w przyrodzie 132.
 Siarką odkażanie 134, 142.
 Siarki chlorek 152.
 „ dwutlenek 39, 142, 148.
 „ oczyszczanie 133.
 „ otrzymywanie 133.
 „ rozpuszczanie 152.
 „ trójtlenek 144.
 „ związki 136–152.
 Siarkowców własności 153, 289.
 Siarkowodór 38, 139, 143, 225.
 Siarkowodoru otrzymywanie 139.
 „ własności 140.
 Siatki Auera 258, 354.
 Sieć przestrzenna 100.
 „ „ kryształów 174.

Silan 287.
 Siła elektrobodźcza ogniwa 309.
 Sjenit 373.
 Skala twardości 99, 370.
 Skalenie 128, 273.
 Skaleniołce 128.
 Skaleń 55.
 Skał wietrzenie 36, 54.
 Skała korundowa 98.
 Skały 371.
 „ głębinowe 372.
 „ magmatyczne p.: Skały wybuchowe.
 „ metamorficzne 229, 372, 374.
 „ osadowe 372.
 „ przeobrażone 140, 161, 372.
 „ wybuchowe 94, 159, 229, 336, 372.
 „ wylewne 372.
 Skamieniałości 378.
 Skand 232, 297.
 Skorupa ziemna p.: Ziemska skorupa.
 Skraplanie powietrza 33.
 Skruber 259.
 Smalta 349.
 Smitsonit 155.
 Soda p.: także Sodu węglan.
 Soda 123, 239.
 „ żrąca 125.
 Sodem odwadnianie 65.
 Sodowy siarczan 65, 142.
 Sodu arsenin 224.
 „ azotan 64, 202, 213.
 „ chlorek 94, 103, 104, 124, 147, 239, 328.
 „ chromin 352.
 „ cyjanozłocian 331.
 „ cynian 301.
 „ fosforany 219.
 „ krzemian 272.
 „ nadtlenek 69, 127.
 „ octan 267, 318.
 „ odkrycie 126.
 „ siarczan 65, 104, 143, 151.
 „ tiosiarczan 151.
 „ węglan 65, 124, 239, 272.
 „ własności 127.
 „ wodorotlenek 123.
 „ wodorotlenku elektroliza 184.
 „ związki 122–129.
 Sody fabrykacja 104.
 Sok żołądkowy 94.
 Solanki 52, 95, 112, 383.
 Sole 40, 63, 180.
 „ bezwodne 64.
 „ kwaśne 104, 143, 219.
 „ obojętne 104, 143, 219.
 „ podwójne 151.
 „ potasowe 114, 128, 150, 374, 383.
 „ uwodnione 63.
 „ zasadowe 225.
 Soli produkcja 95.
 Solonośna formacja 383.
 Solowce 106.

Sód 43, 122, 237, 310.
 Sól Berthollet'a 120.
 „ kamienna 94, 374, 383.
 „ kuchenna 94, 100.
 „ kuchenna p. także Sodu chlorek.
 „ glauberska 151.
 „ gorzka 162.
 Spalania ciepło 40.
 Spalanie 37.
 Spat islandzki 152.
 Spawanie metali 35, 49.
 Spektralna analiza p.: Analiza widmowa.
 Spintaryskop Crookes'a 358.
 Srebra azotan 175, 327.
 Srebro 326.
 Srebra bromek 113, 152, 328.
 „ chlorek 56, 106, 152, 327.
 „ produkcja światowa 326.
 „ siarczan 175, 330.
 „ związki 327.
 „ rogowe 327.
 „ w galenie 137.
 Srebrzenie 345.
 Stal 340.
 „ krzemowa 313.
 „ manganowa 350.
 „ miedziowa 346.
 „ narzędziowa 99.
 „ nierdzewna 344, 346.
 „ nikłowa 349.
 „ zlewna 341.
 Stalaktyty 155.
 Stała faza 15.
 Stałe fizyczne 58.
 Stanin 300.
 Stelit 313.
 Sterowce 46.
 Sterylizacja wody 69.
 Stężenie graniczne 17.
 „ reagentów 51.
 „ roztworu 17.
 Stop czcionkowy 222, 313.
 Stop Wooda 222, 302, 311, 313.
 Stopów przechładanie 343.
 Stopy 310.
 „ glinu 230.
 Stratygrafia 376.
 Strącanie 163.
 Stroncanit 155, 159.
 Stront 159.
 Struktura kryształów 99.
 Strukturalne wzory 85.
 Sublimacja 115, 321.
 Sublimat 321.
 Substancja czysta 58.
 Substancje złożone i proste 22, 67.
 Superfosfaty 220.
 Surowiec biały 340.
 „ lustrzany 350.
 „ szary 340.
 Surówka 339.

Suszenie p.: osuszanie.
 Syderyt 155, 335.
 Sylwin 94, 106, 128.
 Sylur 379, 381.
 Symbolika chemiczna 82.
 Synteza amoniaku 192.
 „ tlenku azotu 212.
 Syntezy reakcja 20.
 Systemy geologiczne 379.
 Szamota 145, 258.
 Szczawioowy kwas 181.
 Szczawy 53.
 Szkliwo boraksowe 228, 275.
 Szkła nagryzanie 125.
 „ rozpuszczanie 58, 60, 276.
 „ szlifowanie 347.
 „ trawienie 117.
 Szkło 275.
 „ jenajskie 276.
 „ kwarcowe 271.
 „ Pyrex 276.
 „ kwasoodporne 276.
 „ wodne 272.
 Szlify mikroskopowe 371.
 Szmaragd 164.
 Szmirgiel 98, 229.
 Sztuczne nawozy p.: Nawozy sztuczne.
 Szybkość reakcji 41, 49.
 Śrut 222.
 Światłoczuła substancja 113.
 Światło Drummonda 35, 49, 258.
 „ magnezowe 162.
 Świdry diamentowe 98.
 Świeżenie surowca 340.
 Tablice do oznaczania minerałów 371.
 Talk 98, 161, 274.
 Talowce 315.
 Tarnowicyt 155.
 Tektonika 377.
 Tellur 152.
 Tellurki 137.
 Temperatura bezwzględna 72.
 Temperatury krzep. obniżenie 165.
 „ wrzenia podwyższenie 166.
 Tenardyt 150.
 Teoria atomowa Daltona 78.
 „ dysocjacji elektrolitycznej 172.
 „ jonów 168.
 „ kinetyczna 73, 89.
 Terminologia chemiczna 86.
 Termit 231.
 Tężnie 95.
 Tomasówka 341.
 Tiosiarczan sodu 135, 151, 328, 329.
 Tkanin bielenie 69.
 Tlen 27.
 „ w przyrodzie 35.
 Tlenek węgla 241.
 Tlenki 39.

Tlenki i nadtlenny 70.
 Tlenku węgla pochłanianie 325.
 Tlenowe inhalacje 35.
 Tlenowodorowy płomień 35, 49.
 Tlenu odkrycie 27.
 „ otrzymywanie 30.
 „ skrapianie 33, 67.
 „ własności 37.
 Tomasówka 220.
 Topnik 117, 279, 339.
 Tor 354.
 Torf 252.
 „ (skład) 254, 255.
 Torfowiska 252.
 Torowy szereg 364.
 Toru tlenek 258.
 Tran 114.
 Transmutacja 25.
 Transpiracja 54.
 Trawienie szkła 117.
 Triady 161.
 Trias 379, 382.
 Trotyl 209.
 Trylobity 381.
 Trzyczorząd 95, 379, 382.
 Turkus 99.
 Turmalin 226.
 Twardości skala 99, 370.
 Twardość kryształów 98, 369.
 „ przemijająca wody 56.
 „ trwała 56.
 „ wody 55.
 Tytanowce 314.
 Ugięcie promieni Roentgena 100.
 Układ Mendelejewa 291, 314, 332.
 Układy krystalograficzne 101.
 „ rozdrobnione 15.
 „ rozproszone 15.
 Ultramikroskopowe wielkości 281.
 Uran 354.
 Uraninit 188, 356.
 Uranowy szereg 364.
 Utleniające środki 31, 38, 68, 70, 113, 121, 148, 207, 211, 303, 351, 352.
 Utlenianie 37, 39.
 „ chloranami 31, 121.
 „ kwasem azotowym 207.
 „ kwasem siarkowym 148, 316.
 „ nadmanganianem potasu 31, 57, 107.
 „ nadtlentkiem wodoru 70.
 „ ozonem 69.
 „ w przyrodzie 36.
 Utleniona woda 69.
 Utrwalanie klisz 152.
 Wanadowce 315.
 Wapienie 55, 154, 161, 374, 382.
 Wapienna woda 157.

Wapień zbity 153.
 Wapna gaszenie 123, 156.
 Wapnia chłerek 65, 158.
 „ fosforany 217, 219.
 „ fosforek 218.
 „ siarczek 158, 239.
 „ tlenkiem odwadnianie 65.
 „ węglan 100, 156, 163, 164, 235, 238.
 „ „ kwaśny 53, 56, 238.
 „ węglík 194.
 „ własności 159.
 „ związki 156—158.
 Wapniowców własności 160, 289.
 Wapno 156, 339.
 „ chlorowane 120.
 Wapnowanie 157.
 Wapń 43, 153, 237.
 Wartościowość 84, 92, 173, 289, 294, 367.
 Wartościowości pierwiastków tablica 86.
 Wartość opałowa gazu 257.
 „ „ paliwa 252.
 Warzelnie 95.
 Warzonka 95.
 West 333.
 Węgiel 233, 245, 287.
 „ (skład) 254, 255.
 „ brunatny 246, 252, 383.
 „ drzewny 248.
 „ kamienny 246, 252, 381.
 „ koksujący 255.
 „ kostny 251.
 „ retortowy 259.
 „ w przyrodzie 245.
 Węgla dwusiarczek 263.
 „ dwutlenek 185, 233, 241, 244.
 „ odmiany alotropowe 246.
 „ pochodzenie 253.
 „ siarczek 137.
 „ spalania ciepło 244.
 „ tlenek 233, 241.
 „ zużycie 256.
 „ związki 233, 238, 241, 263—269.
 „ związki łańcuchowe 288.
 Węglanów prażenie 234.
 Węglem odbarwianie 251.
 „ odtlenianie 148, 217, 222, 272, 287, 300, 310, 316, 339.
 Węglík glinu 266.
 „ wapnia 194.
 Węglowców własności 287, 289, 306.
 Węglowe brykiety 255.
 Węglowy miał 255.
 Widma pierwiastków 129, 367.
 Wielki piec 337.
 Wielopostaciowość 136, 138.
 Wielotlenki 70.
 Wietrzenie pirytów 138.
 „ skał 36, 54, 215, 229, 245, 270, 373.
 Wieża Gay-Lussac'a 146.
 „ Glovera 145.

Wieża Mościckiego 206.
 Wilemit 358.
 Witeryt 155, 159.
 Witriol żelazny 347.
 Własności fizyczne azotowców 226.
 „ „ chlorowców 119.
 „ „ fosforu 218.
 „ „ gazów szlach. 190.
 „ „ kadmowców 315.
 „ „ miedziowców 322.
 „ „ odmian węgla 248.
 „ „ pierwiastków 153.
 „ „ platynowców 332.
 „ „ potasowców 131.
 „ „ powietrza 186.
 „ „ siarkowców 153.
 „ „ wapniowców 160.
 „ „ węglowców 306.
 Woda chlorowa 110.
 „ deszczowa 52.
 „ gruntowa 52, 57.
 Woda królewska 208, 334.
 „ morska 53, 56, 96, 112, 114, 128, 270.
 „ rzeczna 53, 96, 270.
 „ słona 56.
 „ sodowa 238.
 „ wapienna 157.
 „ w przyrodzie 42, 52.
 „ utleniona 69.
 Wodne roztwory 165.
 Wodorki 51.
 Wodorotlenek amonu 163, 194, 197, 327, 349.
 „ baru 159, 163.
 „ glinu 231.
 „ magnezu 163.
 „ potasu 23, 123, 163, 231.
 „ sodu 120, 123, 163, 180, 184, 231, 240, 301, 317, 325, 327, 347, 352.
 „ wapnia 63, 120, 123, 141, 156, 157.
 Wodorotlenowa grupa 85.
 Wodoru atomu masa 182.
 „ jonu ładunek 182.
 „ nadtlenek 69.
 „ odkrycie 42.
 „ otrzymywanie 43, 125, 149.
 „ spalania ciepło 244.
 „ własności 47.
 „ występowanie 42.
 Wody artezyjskie 383.
 „ destylacja 57.
 „ elektroliza 32, 44, 62, 67.
 „ filtrowanie 53, 57.
 „ mineralne 52, 95, 139, 189, 246.
 „ oceaniczne 245.
 „ sterylizacja 69.
 „ synteza i analiza 61.
 „ twardość 55, 238.
 „ własności fizyczne 58.
 Wodzian chloru 111.
 Wodziany 63.
 Wolfram 351.
 Woltametr 170.
 Wrzenia temperatury podwyższenie 166.
 Wskaźniki 57, 178.
 Wulkaniczne gazy 42, 94, 139, 143, 190.
 Wulkanizacja kauczuku 152.
 Wybuchowa fala 261.
 Wybuchowe materiały 121, 208.
 Wykrywanie p. także Odczynniki.
 „ antymonu 225.
 „ arsenu 222, 223.
 „ boru 227.
 „ fosforu 217.
 „ kwasu azotowego 213.
 „ sodu i potasu 129.
 „ tlenku węgla 242, 257.
 „ wapniowców 160.
 Wysalanie białek 286.
 Wzory strukturalne 85.
 „ sumaryczne 85.
 Zaczadzenie 242.
 Zapałki 121, 218.
 Zaprawa murarska 157.
 „ wodna 158.
 Zasada Dulong'a i Petit'a 92.
 „ zachowania pierwiastków 25.
 Zasady 40, 63, 176.
 Zastoiska 383.
 Zatrucie chlorem 111.
 „ fosforem 217.
 „ fosgenem 243.
 „ katalizatorów 145.
 „ metalami ciężkimi 251.
 „ ołowiem 302.
 „ rtęcią 320.
 „ siarkowodorem 140.
 „ solami miedzi 325.
 „ tlenkiem węgla 242.
 Zawiesina 15.
 „ koloidalna 283.
 Zeolity 128.
 Zendra 348.
 Zero bezwzględne 72.
 Ziemi jądro 215, 226.
 „ jądra skład 335, 348.
 „ Ziemi alchemików 23.
 „ Ziemi alkaliczne“ Lavoisier'a 24.
 Ziemska skorupa 25, 36, 42, 53, 116, 132, 190, 214, 228, 233, 245, 269, 275, 335.
 Ziemskiej kuli budowa 132.
 Zlepienieć 373.
 Złożenie 345.
 Złoto 329.
 „ mennicze 313, 331.
 Złota światowa produkcja 331.
 „ wydobywanie 264.
 Zbojętniania reakcja p.: Reakcja zobo-
 jętniania.

Zole 281.
Związek chemiczny 19.
Związki zespolone 325, 327, 328, 330, 349.

Żarówki elektryczne 189, 251.
Żelaza cynkowanie 345.
" cynowanie 345.
" karbonylek 243.
" korozja 344.
" malowanie 345.
" światowa produkcja 342.
" tlenki 344, 346.
" związki 343, 346.
Żelazawy siarczan 148, 212, 213.
" siarczek 130, 333.
Żelaziak brunatny 336.
Żelazna wata 348.

Żelazo 43, 50, 52, 334.
" dializowane 348.
" kowalne 340.
" lane 339.
" meteoryczne 42.
Żelazokrzem 313.
Żelazowy chlorek 65.
" siarczan 151.
" tlenek 231.
Żele 281.
Żeliwo 339.
Żółcień chromowa 353.
Żuźle Thomasa 220.
Żwir 373.
„Żywioły” Empedoklesa 23.
Źródła 52, 57, 139, 272.

