

WYDZIAŁY POLITECHNICZNE KRAKÓW

BIBLIOTEKA GŁÓWNA



880

L. inw. _____

Manchester

CHEMIA NIEORGANICZNA

Podręcznik dla szkół średnich

Przełożył z 7-go wydania angielskiego

Dr. Bol. Miklaszewski

z 73 rycinami i tablicą widmowa.



WARSZAWA

• NAKŁAD GEBETHNERA I WOLFFA

KRAKÓW — G. GEBETHNER I SPO. J. A.

1907

Cena w opr. kart. rb. 1.50

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000296237

CHEMIA NIEORGANICZNA

H. E. ROSCOE

Profesor Chemii w Owens College w Manchester

56

CHEMIA NIEORGANICZNA

Podręcznik dla szkół średnich

Przełożył z 7-go wydania angielskiego

Dr. Bol. Miłkaszewski

z 73 rycinami i tablicą widmową.



WARSZAWA
NAKLAD GEBETHNERA I WOLFFA
KRAKÓW — G. GEBETHNER I SPÓŁKA
1907.



I 880

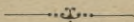
Druk. i Lit. Jana Cotty w Warszawie, Kapucyńska 7.

Akc. Nr. _____

725 / 51

PRZEDMOWA TŁÓMACZA.

Książeczka ta znalazła szeroki popyt wśród uczącej się młodzieży angielskiej. Ponieważ ujmuje ona prosto i jasno najważniejsze zjawiska z życia codziennego i daje jasny obraz tego co każdego człowieka bezpośrednio otacza, sądzimy, że młodzież polska z korzyścią będzie mogła zaczerpnąć z niej niejedną wiadomość. Pragnąc dopełnić treść tej książki wiadomościami opartymi na najnowszych badaniach polskich uczonych, z książki pp. Brunera i Tołłoczki zaczerpnęliśmy opis i ryciny dotyczące wiekopomnych prac prof. K. Olzewskiego z Krakowa.



PRZEDMOWA

do siódmego wydania.

Ubiegło przeszło 30 lat od daty zjawienia się pierwszego wydania tej książki. Postępy, jakie zrobiła chemia w tym czasie w kierunku poznania nowych faktów i nowych metod badania, są tak doniosłe, że można je uznać za przewrotowe. Mniejsze lub większe przeróbki musiały uprzedzać każde nowe wydanie tej książki. Wydanie obecne stara się stać na wysokości współczesnych poglądów, choć schemat podstawowy nie uległ zmianie. Spowodowało to pewne zmiany w układzie materji, które wyjść powinny na korzyść nauczyciela i ucznia, gdyż uwzględniono wiele najnowszych odkryć i faktów. Przy opracowaniu tego wydania udzielił mi poważnej pomocy przyjaciel mój dr. Artur Harden.

H. E. Roscoe.

WSTĘP.

W Y K Ł A D I.

Reakcją chemiczną nazywamy działanie wzajemne dwu lub kilku substancyj dających nową, różniącą się własnościami od pierwotnych. Działanie chemiczne stwierdzić również możemy, o ile postawimy pojedynczą substancję w takie warunki, że rozpadnie się ona na dwa lub kilka ciał różniących się od niej co do własności. Mamy tu sproszkowaną siarkę i miążkie opłki miedziane zmieszane tak starannie, że znikła barwa miedzi i siarki i nieuzbrojone oko widzi tylko zielonkawy proszek jednorodny. Mikroskop z łatwością uwidoczni oba składniki obok siebie. Lekka siarka może być z łatwością odszląmowaną od cięższej miedzi. *Tu nie zaszła żadna chemiczna reakcja: Siarka i miedź były zmieszane mechanicznie.* Gdy ogrzejemy następnie cokolwiek tej mieszaniny, zauważymy, że zacznie ona żarzyć się. Po ostygnięciu masy nie zauważymy ani miedzi, ani siarki nawet za po-

mocą silnego mikroskopu; przeistoczyły się one w czarną substancję posiadającą zupełnie inne własności niż siarka i miedź. Tu nastąpiła reakcja chemiczna. Miedź i siarka złączyły się chemicznie i utworzyły związek, z którego oba te ciała mogą być otrzymane zpowrotem w ilościach ściśle oznaczonych.

Podobnież, w czasie palenia się świecy, stwierdzić możemy reakcję chemiczną. Pomimo to, że świeca znika stopniowo, materiały, z których ona się składa nie ulegają zniszczeniu, lub zniknięciu; przechodzą one tylko w stan niewidoczny dla oka naszego, lecz obecność ich może być stwierdzona za pomocą innych środków.

Gdy zacniemy palić świecę w balonie napełnionym powietrzem i przepuścimy je przez czystą wodę wapienną, zauważymy, że płyn ten zmętnieje, choć pozostałby czystym, gdybyśmy przepędzili przez niego czyste powietrze. Stwierdzamy w ten sposób obecność gazu powstałego w czasie spalania świecy i mającego własności odmienne od powietrza. Jednak zdawać by się mogło, że materia ginie w czasie palenia się świecy. Z łatwością dowieść można, że pogląd ten nie jest słuszny. W tym celu bierzemy cylinder szklany (fig. 1 A), mający $\frac{3}{4}$ cala światła i 10 cali długości, zamykamy go na obu końcach korkiem. Przez korek przepuszczamy rurkę zagiętą prowadzącą do rurki w postaci U (B fig. 1) zawierającej wodzian sodu. Dolny korek posiada sze-

reg otworów; w jednym z nich tkwi świeczka. Aparacik tak zbudowany zawieszamy na wadze i zrównowazamy ściśle za pomocą odważników, umieszczonych na drugim ramieniu. Koniec rurki (c) zostaje zaopatrzony w rurkę kauczuku-

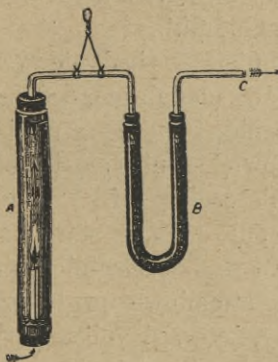


Fig. 1.

kową połączoną z aspiratorem wodnym, zrobionym z postawionej do góry dnem tryskawki. W miarę wypływania wody z tryskawki powietrze zostaje wsysane przez otwory umieszczone w korku ze świecą. Po kilku minutach palenia się, odłączamy rurkę kauczukową, gasimy świecę i ważymy ponownie. Widzimy, że waga aparatu znacznie powiększyła się. Wzrost ten został spowodowany przez połączenie się składników stearyny lub wosku, z których zrobiona była świeca z bezbarwnym gazem (tlenem) obecnym w powietrzu i wytworzenie się nowych

związków (dwutlenku węgla i wody), które zostały pochłonięte przez kawałki wodzianu sodu. Wzrost wagi spowodowany jest przez tlen pochłonięty z powietrza. Waga nowopowstałego dwutlenku węgla i wody jest ściśle równą całej wadze spalonej świecy i tlenu z którym połączyły się jej składniki.

Najstaranniejsze zbadanie wszystkich znanych wypadków chemicznego działania, stwierdziło dostatecznie, że nie ma miejsca nigdy ani strata, ani powiększenie się ilości materji, że jest ona niezniszczalną i że w chemicznych reakcyach następuje zmiana stanu, a nie zniszczenie materji. Ta wielka zasadnicza prawda stwierdzona została stopniowo przez szereg faktów, które dowiodły, że wagi substancyj działających na się wzajemnie pozostają te same przed i po dokonaniu reakcyi. Instrument, służący do ścisłego oznaczania wagi substancyj, nosi nazwę wagi chemicznej. Fig. 2 wyobraża wagę chemiczną; składa się ona z belki (AA) opartej w środku na ostrym pryzmacie stalowym, leżącym na agatowej podstawie. Na każdym z końców belki zawieszona jest lekka miseczka moisiejna, oparta agatowym nożem na agatowej podstawie, umieszczonej na końcu belki DD. Ten sposób oparcia dąży do zmniejszenia tarcia do minimum, gdyż jest to gwarancją delikatności instrumentu. W celu uniknięcia stępienia stalowych noży przez ciągle opieranie się o aga-

towe podstawki, belka i czarki zostają zawieszane na ramionach specjalnych (E E) w czasie, gdy waga nie jest w użyciu. Przekręcenie śróbki F opuszcza ramiona, opiera stalowe ostrza na podstawkach i daje możność oznaczenia równo-

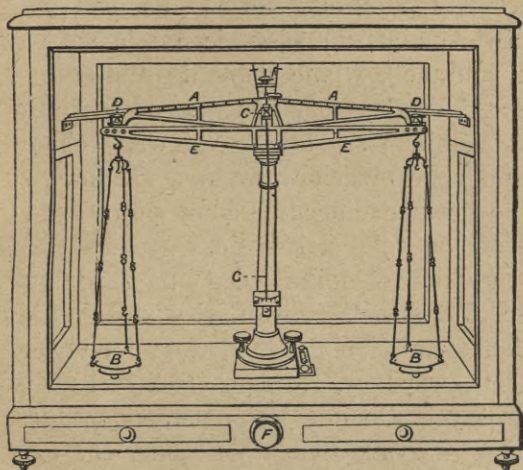


Fig. 2.

wagi. Substancja, mająca uleść ważeniu, zostaje umieszczoną na jedną miseczkę, a ciężarki ustawiają się jeden po drugim, aż do otrzymania równowagi. Stwierdzamy ją za pomocą długiej strzałki (g), wahającej się w równych odległościach od centralnego punktu podziałki. Waga podobna jest dokładną do $\frac{1}{10}$ miligramu w stosunku do obciążenia 100 gramami, czyli daje

możność ważenia z dokładnością dochodzącą do $\frac{1}{1000000}$ części ważonej substancji.

Stalość wagi może być zapewnioną o ile centr ciężkości leżeć będzie niżej od centru osi. *Wrażliwość wagi* zależy od lekkości belki, jej długości i sztywności. Odległość między centrem ciężkości i punktem zawieszenia, powinna być możliwie małą; zmniejszenie tarcia we wszystkich punktach, winno dojść do minimum. *Dokładność wagi* zależy również od równości ramion belki. Wszystkie czułe wagi chemiczne powinny być przechowywane w szafkach szklanych w celu usunięcia prądów powietrza i osłony wagi od wilgoci i dymu.

Zadanie chemika polega na zbadaniu własności wszystkich substancyj w stosunku do ich działania na siebie i inne ciała i wytworzenia nowych związków, różniących się od związków pierwotnych. Chemia jest nauką doświadczalną. Badając wszystkie ciała dostępne, czy to stałe, czy płynne, czy też gazowe, znajdujące się w ziemi, morzach, lub powietrzu, należące do świata roślinnego i zwierzęcego, chemik dzieli je na dwie główne klasy: 1) *Związków*, które mogą uleść rozdrobnieniu na jedną lub kilka substancyj i 2) *pierwiastków*, nie dających się rozłożyć.

Związki składają się z dwu lub większej ilości pierwiastków, połączonych chemicznie: siarka i miedź są to pierwiastki. Nie można z ża-

dnego z nich otrzymać nic innego, prócz siarki i miedzi. Gdy jednak oba te ciała ogrzejemy razem, powstanie z nich związek, który może być otrzymany zawsze z obu tych składników. Woda jest to ciało złożone, które może być rozłożone na dwa gazowe pierwiastki: wodor i tlen. Sól kuchenna składa się z chloru (gazu) i metalu (sodu), a więc glina, piaskowiec, cukier i wosk, służyć mogą za przykłady ciał złożonych, gdy fosfor, węgiel, żelazo, rtęć i złoto uważać należy za należące do działu ciał prostych. Następujące doświadczenie może uwidocznic rozkład ciała złożonego na dwa ciała proste. Niewielką ilość czerwonego proszku zwanego tlenkiem rtęci umieszczamy w epruwetce i ogrzewamy na płomieniu gazowym. Tlenek stopniowo rozkłada się w gorącu, zbiera się szara warstwa metalowej rtęci na chłodnej części szkła, gdy rurka napęlnia się bezbarwnym tlenem w postaci gazu. Obecność tlenu daje się stwierdzić przez zapalenie żarzącego się drewnienka, zanurzonego do rurki. Dalsze ogrzewanie rozkłada całkowicie czerwony proszek na wspomniane wyżej pierwiastki, rtęć i tlen, ważące tyleż co tlenek rtęci, z którego powstały.

Pierwiastki ze względów praktycznych grupują się w metaliczne i niemetaliczne. Do pierwszych zaliczone są pierwiastki w rodzaju złota, żelaza, ołowiu, rtęci, cyny; do drugich, pierwiastki, mające postać gazów przy zwykłej tem-

peraturze: np. tlen, wodor i t. p., dalej niektóre pierwiastki stałe, jak siarka, węgiel i t. p. Ilość metali jest znacznie większą od niemetalu. Znamy w ostatnich czasach koło pięćdziesięciu czterech metali i zaledwie siedemnaście niemetalu. Te siedemdziesiąt dwa pierwiastki stanowią materyał z którego zbudowana jest cała materya dostępna badaniu naukowemu. Każde zbadane dotychczas ciało jest zbudowane albo z pojedynczych pierwiastków albo ich związków.

Chemia ma za zadanie doświadczalne badanie własności pierwiastków i ich związków w celu wykrycia praw, rządzących przemianą materyi. Zastosowanie zasad chemii naukowej do przemysłu i sztuki posiada niezmierną doniosłość ekonomiczną i kulturalną. Wywarło ono nadzwyczaj duży wpływ na postęp cywilizacyi i przyczyniło się bardzo do podniesienia dobrobytu ludzkości. Ilość gałęzi przemysłu, w których chemia znalazła zastosowanie wzrasta z każdym dniem. Proste prawo chemiczne, odkryte w pracowni naukowej powołuje do życia całą gałąź przemysłu lub zmienia do gruntu byt narodu. Za przykład służyć mogą odkrycia sposobów produkcyi sztucznego indyga, które usunęło całkowicie indygo naturalne, plantowane do niedawna na milionach hektarów.

Podajemy tabliczkę pierwiastków, ich znaki chemiczne i ciężary atomowe. Grubszym

drukiem odbite są niemetal. Pismem pochyłym metale spotykane często.

Tablica ciężarów atomowych.

Nazwa pierwiastku	CieŜar atomowy	Stan skupienia w zwykłej temp. pod ciœn. 1 atm. ¹⁾	Gęstość wzgl. wody	Temp. krzepnięcia ²⁾	Temp. wrzenia ²⁾
Antymon, Sb	120·2	st. m.	6·7	630 ⁰	1400 ⁰
Argon, A	39·9	g.	1·4	—189 ⁰	—187 ⁰
Arsen, As (kryst.)	75·0	st.	5·7	450 ⁰	
" (bezp.)	"	"	4·7		
Azot, N	14·04	g.		—210 ⁰	—196 ⁰
<i>Bar, Ba</i>	137·4	st. m.	3·75	1450 ⁰	
<i>Beryl, Be</i>	9·1	st. m.	1·6	1000 ⁰	
<i>Bizmut, Bi</i>	208	st. m.	9·9	270 ⁰	1080 ⁰
Bor, B	11	st.	2·45	w łuk. elekt.	
Brom Br	79·96	c.	3·18	—7 ⁰	63 ⁰
<i>Cer, Ce</i>	140	st. m.	6·7	900 ⁰	
<i>Cez, Cs</i>	133	st. m.	1·85	26 ⁰	270 ⁰
Chlor, Cl	35·45	g.		—102 ⁰	—34 ⁰
<i>Chrom, Cr</i>	52·1	st. m.	6·7	3000 ⁰	
<i>Cyna, Sn</i>	119	st. m.	7·3	233 ⁰	1500 ⁰
<i>Cynk, Zn</i>	65·4	st. m.	7·15	420 ⁰	950 ⁰
<i>Cyrkon, Zr</i>	90·6	st. m.	4·15		
<i>Erb, Er</i>	166	st. m.			
Fluor F	19·0	g.			—187 ⁰
Fosfor, P (biały)	31·0	st.	1·8	44 ⁰	287 ⁰
" (czerw.)	"	"	2·1		
<i>Gal, Ga</i>	70	st. m.	5·9	30 ⁰	
<i>German, Ge</i>	72·5	st. m.	5·5	900 ⁰	
<i>Glin, Al</i>	27·1	st. m.	2·67	650 ⁰	
Hel, He	4	g.			
<i>Ind, In</i>	115	st. m.	7·42	176 ⁰	

1) W kolumnie trzeciej oznacza: st. — stały; m. — metal; c. — ciecz; g. — gaz.

2) Temperatury krzepnięcia i wrzenia metali podane są w liczbach zaokrąglonych.

Nazwa pierwiastku	CieŜar atomowy	Stan skupienia w zwykłej temp. pod ciœn. 1 atm.	Gestoœć wzgl. wody	Temp. krzepnie- cia	Temp. wrze- nia
Iryd, Ir	193·0	st. m.	22·4	1950 ⁰	
Jod, J	126·9	st.	4·95	114 ⁰	184 ⁰
Kadm, Cd	112·4	st. m.	8·6	320 ⁰	770 ⁰
Kobalt, Co	59·0	st. m.	8·8	1600 ⁰	
Krypton, Kr	81·8	g.		—169 ⁰	—152 ⁰
Krzem, Si (bezp.) (kryst.)	28·4	st.	2·0	w łuk. elekt.	
"	"	"	2·5		
Ksenon, X	128	g.		—140 ⁰	—109 ⁰
Lantan, La	138·9	st. m.	6·1		
Lit, Li	7·03	st. m.	0·59	180 ⁰	
Magnez, Mg	24·36	st. m.	1·75	800 ⁰	1100 ⁰
Mangan, Mn	55·0	st. m.	7·3	1250 ⁰	
Mieð, Cu	63·6	st. m.	8·9	1050 ⁰	
Molibden, Mo	96·0	st. m.	8·6		
Neodym, Nd	143·6	st. m.			
Neon, Ne	20	g.		—243 ⁰	—220 ⁰
Nikiel, Ni	58·7	st. m.	9·0	1470 ⁰	
Niob, Nb	94	st. m.	7·0		
Ołów, Pb	206·9	st. m.	11·4	334 ⁰	1500 ⁰
Osm, Os	191	st. m.	22·5		
Pallad, Pd	106·5	st. m.	11·4	1550 ⁰	
Platyna, Pt	194·8	st. m.	21·45	1770 ⁰	
Potas, K.	39·15	st. m.	0·87	63 ⁰	720
Prazeodym, Pr	140·5	st. m.			
Rad, Ra	225	m.			
Rod, Rh	103·0	st. m.	12·1		
Rteć, Hg	200·0	c. m.	13·6	—39 ⁰	357 ⁰
Rubid, Rb	85·4	st. m.	1·52	39 ⁰	
Ruten, Ru	101·7	st. m.	12·26	1800 ⁰	
Samar, Sa	150·3	st. m.			
Selen, Se (metal.)	79·2	st.	4·3	217 ⁰	650 ⁰
Siarka, S (kryst.)	32·06	st.	2·05	118 ⁰	448 ⁰
Skand, Sc	44·1	st. m.			
Sód, Na	23·05	st. m.	0·97	96 ⁰	900 ⁰
Srebro, Ag	107·93	st. m.	10·5	960 ⁰	
Stront, Sr	87·6	st. m.	2·5		
Tal, Tl	204·1	st. m.	11·8	290 ⁰	
Tantal, Ta	183	st. m.	10		

Nazwa pierwiastku	CieŜar atomowy	Stan skupienia w zwykłej temp. pod ciœn. 1 atm.	Gestość wzgl. wody	Temp. krzepnięcia	Temp. wrzenia
Tellur, Te (kryst.)	127·6	st.	6·4	450 ⁰	1400 ⁰
Tlen, O	16	g.		-227 ⁰	-183 ⁰
Tor, Th	232·5	st. m.	11		
Tytan, Ti	48·1	st. m.	5·3		
Uran, U	238·5	st. m.	18·7		
Wanad, V	51·2	st. m.	5·5		
<i>Wapń, Ca</i>	40·1	st. m.	1·8	760 ⁰	
Węgiel, C (kryst.)	12	st.	3·5		
„ (grafit)	„	„	2·2		
„ (bezp.)	„	„	1·5		
Wodór, H	1·008	g.		-259 ⁰	-253 ⁰
Wolfram, W	184	st. m.	17		
Yterb, Yb	173	st. m.			
Ytr, Y	89	st. m.			
Złoto, Au	197·2	st. m.	19·3	1064 ⁰	
<i>Żelazo, Fe</i> (kute)	55·9	st. m.	7·8	1600 ⁰	

Niektóre z pierwiastków spotykane są często i występują w wielkich ilościach, gdy inne w tak małych ilościach i tak rzadko są znajdowane, że własności ich nie zostały jeszcze dotychczas zbadane dostatecznie. Tlen jest składnikiem powietrza, wody i stałej skorupy ziemskiej w takich ilościach, że stanowi on prawie połowę wagi ziemi, gdy związki ytru, erbu, indu i t. p. znaleziono dotychczas w bardzo niewielkich ilościach. Pierwiastki są nierównomiernie zgrupowane na naszym planecie. Koło 10 znaleziono w powietrzu, koło trzydziestu w morzu, a prawie wszystkie znane znaleźć można w ilościach zmiennych w stałej części ziemi.

Następująca tabliczka podaje wagowy skład skał pierwotnych i wykazuje, że większą część stałej skorupy ziemi, składa się przeważnie z 8 pierwiastków, gdy pozostałe są obecne w bardzo nieznacznej ilości.

100 części stałej skorupy ziemskiej zawierają:

Tlenu	44.0 do 48.7	Wapnia	6.6 do 0.9
Krzemu	22.8 „ 36.2	Magnezu	2.7 „ 0.1
Glinu	9.9 „ 6.1	Sodu	2.4 „ 2.5
Żelaza	9.6 „ 2.4	Potasu	1.7 „ 3.1

Niewątpliwie są jeszcze w skorupie ziemskiej pierwiastki, które nie zostały wykryte i wiemy, że z postępem wiedzy, po zastosowaniu nowych, ścisłych metod badania składu materji, wykrywano często ich obecność. W ciągu ostatnich trzydziestu lat stwierdzona za pomocą analizy spektralnej obecność 30 nieznanych pierwiastków. Czy niektóre z nich będą rozłożone na proste ciała za pomocą potężniejszych środków od używanych dotąd, trudno powiedzieć z pewnością. Sądząc jednak z faktów poprzednich, twierdzić można, że jest to możliwe, gdyż węglany sodu i potasu do r. 1807 uważane były za pierwiastki. Dopiero Sir H. Davy dowiódł, że są to związki.

Nasza znajomość chemicznego składu ciał niebieskich była ograniczona aż do zbadania tych mas, które spadły na ziemię ze sfer zaziemskich

i noszą nazwę meteorów. Nie wykryto w nich ani jednego pierwiastku, który nie był by składnikiem ziemi. Jednak położono już podstawy chemii słońca i gwiazd i jesteśmy w stanie stwierdzić obecność na słońcu i odległych gwiazdach wielu dobrze nam znanych substancyj z taką samą dokładnością, z jaką możemy to uczynić i tu na ziemi.

WYKŁAD II.

Pierwiastki niemetaliczne.

Rozpatrzmy obecnie własności pierwiastków niemetalicznych i ich związków w następującym porządku.

Tlen	Węgiel	Jod	Selen	Bor
Wodór	Chlor	Fluor	Tellur	Fosfor
Azot	Brom	Siarka	Krzem	Arsen

Tlen 0,16.o

Oxygenium L.

Gęstość 16.o. Ciężar cząsteczkowy 32.o. Wzór cząsteczkowy O_2 . Tlen jest to substancja gazowa; istnieje on w stanie wolnym w atmosferze i stanowi prawie jedną piątą część jej objętości. Jako związek z innymi pierwiastkami stanowi prawie połowę wagi stałej skorupy ziemskiej i osiem dziewiątych wagi wody. Tlen został odkryty niezależnie przez Priestley'a w Anglii w 1774 r. i Scheele w Szwecyi.

Priestley otrzymał tlen przez ogrzewanie czerwonego tlenku rtęci w wysokiej temperaturze. Związek ten jest otrzymywany przez ogrzewanie rtęci w strumieniu powietrza w temperaturze cokolwiek niższej od punktu wrzenia rtęci. Tlenek rtęci jest to związek składający się z 200 części wagowych rtęci i szesnastu części wagowych tlenu. Przez ogrzewanie do wyższej temperatury, rozkłada się on na rtęć metaliczną i tlen.

Taniej otrzymać można tlen przez ogrzewanie chloranu potasu, białej soli, oddającej 39,2% tlenu na wagę. W celu zbierania tlenu, powstającego z chloranu potasu, umieszczamy sól tę do małej kolbki z cienkiego szkła, zamkniętej dobrym korkiem, zaopatrzonym w zagiętą rurkę. Dolny koniec rurki zanurzony jest pod wodę do *pneumatycznej wanny* i wydzielający się gaz może być zbierany do cylindrów lub flaszek, umieszczonych ponad otworem w mostku wanny.

Fig. 3 wyobraża zestawienie tego aparatu, odpowiedniego do przygotowania tlenu. O ile niewielka ilość dwutlenku manganu zostanie zmieszana z chloranem potasu, tlen wydzielony się w znacznie niższej temperaturze. Rodzaj działania dwutlenku manganu nie został ostatecznie wyjaśniony, gdyż po zakończeniu operacji pozostaje on bez zmiany. Niektóre inne tlenki działają podobnie.

Tlen jest to gaz bez barwy, bez zapachu; w ciśnieniu 320 atmosfer i w -140° skrapla się on w płyn bezbarwny w cienkich warstwach; gdy grubość warstwy osiągnie 30 mm, przy-

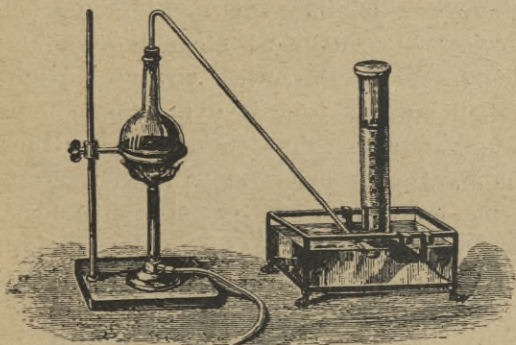


Fig. 3.

biera on kolor niebieski i wre w $-182,^{\circ}5$. W co-
kolwiek niższej temperaturze tworzy on stałe
ciało lodowate, które topnieje poniżej -223° .
Ciężar właściwy ciekłego tlenu w punkcie
wrzenia stanowi 1.131 w stosunku do wody;
w stanie gazu wynosi on 16.0 w stosunku do
wodoru, który jest najlżejszym ze znanych ga-
zów 1.008 i 1.1056 w stosunku do powietrza.
Litr tlenu (gazu) w temp. 0°C . w 760 m/m wa-
ży 1.4295 grama.

Wszystkie pierwiastki z wyjątkiem fluoru
łączą się z tlenem i tworzą tlenki. Przy tym
procesie, noszącym nazwę utleniania wydziela

się ciepło, a często i światło. Gdy ciała łączą się z tlenem wydzielając ciepło i światło — palą się one. Wszystkie ciała palące się w powietrzu, palą się z żywym blaskiem w tlenie. Wiele substancyj takich jak żelazo, które nie pali się w powietrzu, z łatwością ulega temu procesowi w tlenie. Wiórek drzewa, żarzący się lub gałganek, tlejący palą się jasnym płomieniem, gdy zostaną zanurzone do strumienia, lub zbiornika z tlenem. Siarka paląca się w powietrzu mdłym, nikłym płomykiem, świeci jaskrawym blaskiem fioletowym w tlenie. Mały kawałek fosforu zapalony i umieszczony w tlenie, pali się olśniewającym płomieniem.

Pęczek druciku żelaznego może być z łatwością spalony w tlenie przez zanurzenie go w kwiecie siarkowym, zapalenie kwiatu i umieszczenie w naczyniu zawierającym tlen. Tlenek żelaza powstały przy spaleniu opada na dno naczynia w postaci stopionych ziaren.

Lavoisier pierwszy wyjaśnił zgodnie z prawdą zjawisko spalania w r. 1778. Uwidoczniał on rolę, jaką odgrywa tu tlen z powietrza. To wyjaśnienie służy za podstawę wszystkich pojęć współczesnych o pierwiastkach, związkach, reakcjach chemicznych i t. d. Odkrycie to uważać więc należy za podstawę chemii współczesnej.

Wiele innych substancyj służyć może do wyrabiania tlenu, gdy potrzebne są duże ilości tego gazu, jako materiału surowy używany być

może dwutlenek manganu (związek spotykany w przyrodzie). Ogrzany do czerwoności wydziela on tlen. 100 części wagowych dwutlenku manganu (braunsztynu) dają 12.3 części tlenu. W ostatnich czasach tlen otrzymywany jest w wielkich ilościach bezpośrednio z powietrza. Sposób używany do tego opiera się na fakcie, że tlenek baru, ogrzany umiarkowanie na powietrzu pochłania tlen i tworzy dwutlenek baru; ten zaś poddany wyższej temperaturze lub mniejszemu ciśnieniu wydziela tlen. Gaz ten zostaje zbierany do mocnych bomb żelaznych za pomocą pomp tłoczących. Inne metody otrzymywania tlenu w wielkich ilościach opisane są dalej przy opisie chloruku bielącego i kwasu siarczanego (p. str. odp.).

Ciekawe jest również zjawisko wydzielania tlenu za pomocą światła słonecznego z dwutlenku węgla zawartego w powietrzu. Dokonywa tego zielony barwnik roślinny zwany chlorofilem. Światło słoneczne jest w stanie w obecności zielonego barwnika roślinnego rozkładać dwutlenek węgla. Węgiel zostaje wchłonięty przez rośliny, gdy tlen uwalnia się i zostaje zużyty przez zwierzęta w czasie oddychania. W czasie wdychania zwierzęta wchłaniają tlen z powietrza, w czasie zaś wydechania wydzielają pewną ilość dwutlenku węgla. Tlen jest więc niezbędny do podtrzymania życia zwierzęcego. Reakcja chemiczna, zachodząca w organizmie zwierzęcym w czasie wchłaniania tlenu jest w istocie tą sa-

ma, jaka zachodzi w czasie palenia się kawałka węgla w powietrzu lub w tlenie. Możemy to uzmysłwić za pomocą prostego doświadczenia. Produkty spalania węgla i powietrze wydechane z płuc dają identyczne zmętnienie czystej wody wapiennej, polegające na wydzieleniu się białego węglanu wapnia pod wpływem zawartego w obu produktach dwutlenku węgla. Ten dwutlenek węgla pochodzi z utlenionych cząsteczek ciała ludzkiego. Utlenianie to podtrzymuje temperaturę ciała ludzkiego na stopniu wyższym od otaczającej atmosfery. Gdy ten proces chemiczny zostanie zatrzymany, organizm zwierzęcy umiera i temperatura jego staje się równą otaczającym przedmiotom. Dwutlenek węgla, azot i niektóre inne gazy spowodowują śmierć w czasie wdychania, gdyż nie zawierają wolnego tlenu, co spowodowuje przerwanie procesu utleniania. Ta przyczyna śmierci jest niezależną od wszelkich własności trujących gazów.

Skład substancyj. Wzory chemiczne.

Oznaczanie składu substancyj podług pierwiastków nosi nazwę *analizy* chemicznej jakościowej*; analiza chemiczna *ilościowa* wykazuje ilościową zawartość pierwiastków w związku. O ile oznaczamy skład związku przez połączenie składników, praca ta nosi nazwę *syntezy*.^{††} Wielką wagę posiada oznaczenie składu wszyst-

* *badanie ciała stałego na waży proste*

^{††} *Wzajemnie z sobą lub między sobą prostych jedyn
ciała stałe / analiza "reakcyjna"*

kich substancyj, gdyż poznanie jego i wszystkich własności ciał daje możność zidentyfikowania ich bez względu na pochodzenie. Chloran potasu składa się z trzech pierwiastków chloru, potasu i tlenu, związanych ze sobą w następującym stosunku wagowym: chlor — 35.45 cz., potas — 39.15, tlen — 48.00, razem chloran potasu 122.60 części. Gdy sól tę ogrzejemy, wydzieli się wszystek tlen. Ze 122.60 części ujdzie 48.00 części tlenu i pozostaną 74.60 części białego związku stałego, składającego się z chloru i potasu, zwanego *chlorkiem potasu*. A więc waga tlenu może być otrzymana drogą doświadczalną przez rozkład chloranu potasu i może być wyliczona.

W celu dogodniejszego wyrażania składu związków, chemicy przyjęli skrócony sposób pisania nazw pierwiastków. Zamiast pisać całą nazwę używa się symbolu w postaci jednej lub dwu pierwszych liter łacińskiej lub greckiej nazwy pierwiastku. Cl — oznacza chlor, O — tlen (oxygenium), K — potas (kali).

Litery te oznaczają nietylko sam symbol, lecz i te ilości wagowe, w jakich te pierwiastki znajduwane zostają w związkach z innymi pierwiastkami. Cl oznacza więc nietylko nazwę chloru; nie jest on używany dla oznaczenia nieokreślonej ilości tej materji, lecz wskazuje, że najmniejsza ilość chloru, jaka wchodzić może w skład związków chemicznych waży ściśle 35.45 razy

więcej niż takąż jednostka wodoru (H). A więc wzór HCl wyraża, że substancja, zwana kwasem chlorowodorowym (solnym) zawiera 35.45 razy więcej chloru (na wagę) niż wodoru, który jest przyjęty za jednostkę. W podobny sposób K wyraża 39.15 i tlen 16.00. A więc za pomocą symbolów, wyrażamy nie tylko ilościowy, lecz i jakościowy skład chemicznych związków. Chloran potasu składa się więc z

potasu	39.15	K,
chloru	35.45	Cl,
tlenu	48.00 = 3 × 16.00	O ₃ ,

a więc wzór chloranu potasu wyrażamy przez KClO₃. Zestawienie liter obok siebie oznacza, że pierwiastki znajdują się w stosunkach wagowych, wyrażonych przez odpowiednie symbole. 3 postawiona po O wskazuje, że waga tlenu odpowiadająca symbolowi wzięta jest potrójnie. Każdy pierwiastek posiada swój symbol i znaczenie liczbowe, sobie właściwe, wyrażające stosunek wagowy i tworzy związki w tym stosunku (p. tabl. str. 15—17). Te liczby oznaczające stosunek wagowy pierwiastków do wodoru, który przyjmujemy za jednostkę, noszą zwykle nazwę *ciężarów atomowych*.*)

Rzucając okiem na tablicę ciężarów atomowych, podaną powyżej (str. 15—17), zauważy-

*) Znaczenie tego wyrażenia wyjaśnione zostanie poniżej.

my, że wiele z tych liczb zbliża się do całości, np.:

Tlen . O	— 16.00		
Siarka S	— 32.06	jest prawie	32
Brom Br	— 79.96	„ „	80
Azot . N	— 14.04	„ „	14
Złoto An	— 197.20	„ „	197
Cynk Zn	— 65.4	„ „	65 i t. d.

Przy obliczeniach, w których nie jest wymagana bardzo wielka dokładność wystarcza użycie pozostałych liczb całych najczęściej zbliżonych do podanych liczb ułamkowych. Podać będziemy takie obliczenie poniżej. O ile niezbędną jest zupełna ścisłość, użyte być winny cyfry wzięte z tablicy. Przykład takiego obliczania jest podany poniżej.

O z o n.

Czysty tlen przechodzi w ciekawą odmianę, o ile przepuścimy prąd szeregu wyładowań elektrycznych. Staje się on znacznie więcej czynnym. Posiada on zapach sobie właściwy i jest w stanie wydzielać jod z jodku potasu i utleniać takie substancje, które nie poddają się działaniu zwykłego tlenu. Ta odmiana *allotropiczna* (allos — inny i tropos — forma) nosi nazwę *ozonu*. O ile przepuścimy szereg cichych wyładowań elektrycznych przez tlen zawarty w aparacie wyobrażonym na fig. 4, objętość gazu zmniejsza się o jedną dwunastą; przeistacza

się on częściowo w ozon. Dotychczas nie udało się jeszcze przemienić całej ilości tlenu w ozon. O ile jednak obecną będzie substancja np. jodek potasu, która jest w stanie pochłaniać ozon w miarę jego powstawania, wszystek tlen przej-

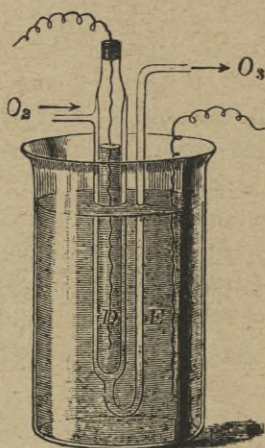


Fig. 4.

dzie w ozon i zostanie pochłonięty. Zapach specyficzny, dający się czuć w czasie działania maszyny elektrycznej zawdzięczamy obecności ozonu. Gdy trzymać będziemy u biegunów maszyny papier nasycony roztworem jodku potasu z krochmalem, zauważymy powstanie na nim zabarwienia niebieskiego wskutek wydzielenia się jodu. Ozon może być otrzymany wielu innymi sposobami. Powstaje on gdy trzymać będzie-

my kawałek fosforu w butelce napełnionej wilgotnem powietrzem i w czasie rozkładu elektrolitycznego wody.

Na zasadzie stopnia zgęszczania zwykłego tlenu postępującego w miarę powstawania ozonu, możemy oznaczyć gęstość ozonu. Stwierdzono, że ozon jest $1\frac{1}{2}$ raza cięższy od tlenu, to jest trzy objętości tlenu zgęszczają się i dają 2 objętości ozonu. Ozon został skroplony przez działanie wysokiego ciśnienia i wielkiego chłodu. Płyn ten posiada barwę indyga; jest on bardzo rozkładny, wybucha łatwo, gdyż płynny ozon przechodzi z łatwością w tlen gazowy. Gdy ozon przepuścimy przez zlekka ogrzane rury rozkłada się on w zwykły tlen, tak, że ozonizowany tlen po ogrzaniu powraca do poprzedniej objętości tlenu. Służy do odróżnienia go od innych gazów, które wywołują ten sam utleniający skutek, np. od tlenków azotu, nie ulegających rozkładowi w tych warunkach, zerówno jak i od dwutlenku wodoru, który rozpada się na wodę i tlen.

Ozon istnieje w atmosferze. Obecność jego stwierdzić można za pomocą wystąpienia niebieskiego zabarwienia papieru nasyconego jodkiem potasu i roztworem krochmalu. Nie był on spostrzagany w miastach lub przestrzemiach zamieszkałych, gdyż tu ulega rozkładowi przez obecne substancje organiczne.

Wodor H, 1,008.

Gęstość 1. Waga cząstkowa 2. Wzór cząsteczkowy H_2 . Wodór jest to gaz bezbarwny i niewidzialny, nie posiadający zapachu ani smaku. Jest to najlżejsze ze znanych ciał, 14.39 razy lżejsze od powietrza. Spotyka się w niewielkich ilościach w stanie wolnym w pewnych gazach wulkanicznych i dość często był spostrzegany w niektórych gatunkach żelaza meteorycznego. W znacznie większych ilościach spotykany jest w związku z tlenem w postaci wody (hydor — woda, gennao — wytwarzam). Przez rozkład wody i niektórych innych związków wodoru otrzymujemy gaz ten w stanie wolnym. Paracelsus, jak się zdaje pierwszy otrzymał wodór w szesnastym stuleciu, lecz Cavendish w 1781 roku pierwszy zbadał dokładnie jego własności. Koło jednej dziewiątej części wody stanowi wodór. Gaz ten może być z łatwością otrzymany z wody przez działanie niektórych metalów rozkładających wodę przez łączenie się w wodorotlenek metalu i wydzielanie wodoru w postaci gazu. Metale alkaliczne sód i potas rozkładają wodę w temperaturze zwykłej powietrza. Niektóre inne metale, jak żelazo, są w stanie wydzielać go tylko w żarze czerwonym, gdy inne jeszcze, w pierwszej linii srebro i złoto nie rozkładają wody wcale. Gdy mały kawałek potasu zanurzymy do wody, rozpocznie się niezwłocznie rozkład wody, powstawać będzie wo-

dorotlenek potasu, a wodor zostanie wydzielony. Przy tym procesie wydziela się tak znaczna ilość ciepła, że wodor zapala się. O ile zawiniemy potas do siatki drucianej, jak to wyobraża fig. 5 i trzymać go będziemy pod powierzchnią wody w wannie pneumatycznej pod ujściem cylindra, wydzielający się wodor może być zebrany w celu poznania jego własności:

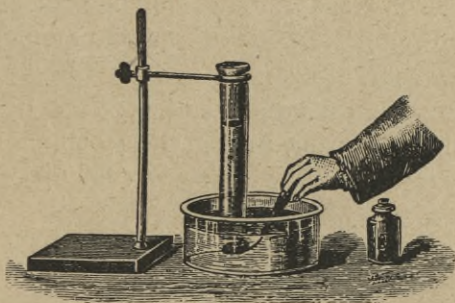
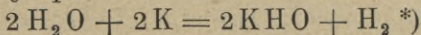


Fig. 5.

Woda składa się z 2 części wagowych wodoru i 16:00 części wagowych tlenu; jej wzór chemiczny wyraża się przez H_2O . Gdy potas lub sól działa na wodę, uwalnia się połowa wodoru, a metal zastępuje jego miejsce. Reakcja ta da się wyrazić przez *równanie chemiczne* w następujący sposób:



czyli woda, potas dają wodorotlenek potasu i wo-

*) Znak + w równaniach chemicznych oznacza „i” lub „z”.

dor. Równanie to wyraża fakt, stwierdzony drogą doświadczeń, że każde wydzielone 2 części wagowe wodoru (H_2) łączą się z 78 częściami wagowymi potasu (K_2) i że suma wagowa otrzymanych produktów równa się sumie materiałów użytych. Wodorotlenek powstały rozpuszcza się w wodzie, lecz obecność jego łatwo jest stwierdzić zarówno przez właściwy smak alkaliczny, jaki posiada roztwór i przez zdolność zabarwiania czerwonego papierka lakmusowego na niebiesko.

W celu otrzymania wodoru drogą działania ogrzanego do czerwoności żelaza na wodę, napełniamy żelazną rurę gazową opilkami z żelaza, ogrzewamy ją w piecu (fig. 6) i przepu-

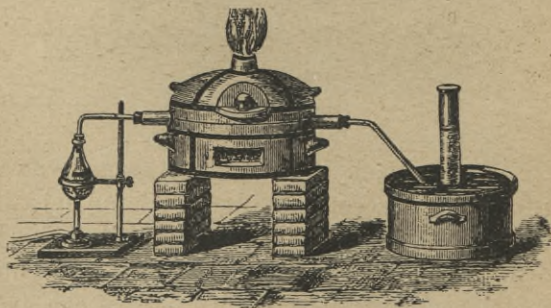
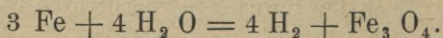


Fig. 6.

szczamy parę z małej flaszki lub kociołka przez ogrzany do czerwoności metal. Wodór wydziela się, a tlenek żelaza pozostaje w rurze:



Najdogodniejszy sposób ilościowego wytwarzania wodoru opiera się na własności tych metali, co rozkładają wodę w czerwonym żarze; polega ona na zdolności wydzielania go w zwykłej temperaturze pod działaniem rozcieńczonych kwasów. W celu otrzymania wodoru w ten sposób zaopatrujemy zwykłą butelkę w korek z rurkami (fig. 7), ładujemy ją pewną ilością



Fig. 7.

ziarnistego cynku i dolewamy roztworu jednej części kwasu siarkowego (związek siarki wodoru i tlenu) i 8 części wody przez rurkę sięgającą dna. Wkrótce rozpoczyna się żywe wydzielanie gazów, które zostają zbierane pod wodą do butelek lub cylindrów, podobnie, jak to robiliśmy z tlenem. Baczyć jednak należy, aby z naczynia usunięte zostało całe powietrze przed rozpoczęciem zbierania wodoru. Stwierdzić to można przez napełnianie gazem probówki i sprawdzenie czy pali się on płomieniem spokojnym,

gdy umieścimy zapaloną świecę w ujściu odwróconej do góry dnem probówki.

Gdy odparujemy roztwór pozostały w butli po wydzieleniu się wodoru, wydzieliła się białe kryształy, składające się z siarczanu cynku. Dana ilość cynku z kwasem siarkowym i wodą może wydzielić pewną ilość wodoru; powstały w butli płyn jest to ściśle określona ilość siarczanu cynku. Doświadczenia stwierdziły, że 2 części wagowe wodoru mogą być wydzielone przez rozpuszczenie 65.4 części wag. cynku; powstaje 161.46 części siarczanu cynku. Da się to wyrazić przez równanie $H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2$, co wyobraża nietylko kwas siarkowy i cynk, które przeistoczyły się w siarczan cynku i wodór, lecz informuje nas o stosunkach ilościowych, związków wchodzących w reakcję.

H_2	wyobr.	2×1	.	.	części wagowe wodru
S	"	1×32.06		"	" siarki
O_4	"	$4 \times 16.00 = 64.00$		"	" tlenu,

a H_2SO_4 wyobraża $2 + 32.06 + 64.00 = 98.06$ cz. wagowych kwasu siarkowego. Równanie to wskazuje nam, że 98.06 części wagowych kwasu siarkowego dodanych do Zn czyli 65.4 części wagowych cynku — dają $ZnSO_4$, czyli 161,46 części siarczanu cynku i H_2 , czyli 2 części wagowe wodoru.

Wodór pali się w powietrzu słabo świecącym, lecz nadzwyczaj gorącym płomieniem; w procesie tym wodór kombinuje się z tlenem po-

wietrza i tworzy wodę. Powstawanie wody przez spalenie wodoru da się z łatwością uwidocznić przez umieszczenie wielkiego suchego klosza ponad płomieniem z wodoru, wychodzącego z cienkiej rurki (fig. 8); klosz pokrywa się wkrótce rosą wewnątrz. Pewna ilość kropelek tej rosy może zostać zebrana w celu stwierdzenia, że jest to istotnie woda. Wodór nie podtrzymuje palenia się świecy, ani też życia zwierząt. Gdy zanurzymy palącą się drzazgę do cylindra zawierające-

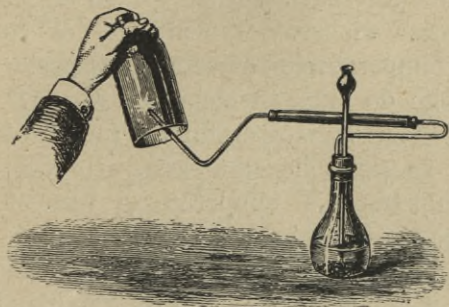


Fig. 8.

go wodór, odwróconego do góry dnem, zauważymy, że wodór palić się będzie przy ujściu cylindra, a drzazga zgaśnie wewnątrz. Wodór może być przelewany z jednego naczynia do drugiego, lecz jest lżejszy od powietrza i powinien wznosić się do góry. Ciężar właściwy wodoru, o ile za jednostkę przyjmiemy powietrze, wynosi 0.0695. Z pewnych jednak względów dogo-

dniejszem jest jednak przyjmowanie za jednostkę samego wodoru i porównywanie wagi tych samych objętości innych gazów z wodorem zamiast z powietrzem. Litr wodoru w 0°C i pod ciśnieniem 76° mm . waży 0.0899 gr . Pallad i platyna wchłaniają go w znacznych ilościach i utrzymują swe metaliczne własności (p. niżej). Wodór podobnie jak tlen i wszystkie inne gazy może być zamieniony w płyn w wielkiem ciśnieniu i wielkiem zimnie. Płynny wodór wrze w -253° i jest najlżejszym płynem ze znanych; jego ciężar właściwy wynosi 0.06 . W znacznie niższej temperaturze zamarza on w postaci ciała podobnego do lodu, topniejącego w -257° .

W niskich temperaturach ruchliwość chemiczna znacznie się zmniejsza, a bardzo często ustaje zupełnie. W temperaturze wrzenia tlenu płynnego (-182.5°) sól metaliczny nie łączy się z nim i nie zachodzi żadna inna reakcja. Jednak w temperaturze punktu wrzenia płynnego wodoru fluor łączy się z wodorem, wybuchając i tworzy kwas fluorowodorowy.

WYKŁAD III.

Własności fizyczne gazów.

Ważne znaczenie posiada stwierdzenie nie tylko wagi tlenu lub wodoru, które mogą być wydzielone przez użycie danych ilości chloranu

potasu lub cynku, lecz również i objętość każdego otrzymanego z nich gazu. Pierwej niż zaczniemy rozpatrywać te rzeczy, musimy posiadać niektóre wiadomości wstępne.

Pierwszą z nich jest francuski układ metryczny wag i miar. Drugą rzeczą jest mierzenie temperatury, budowa i użycie termometrów, zarówno jak i prawa rozszerzenia gazów przez gorąco. Ponieważ to trzecie odnosi się do mierzenia ciśnienia atmosferycznego za pomocą barometru i do praw, które rządzą zmianą objętości gazów w zależności od ciśnienia.

Metryczny układ miar i wag.

Układ ten posiada pewne poważne zalety; główną z nich jest to, że jest on dziesiętny i usuwa potrzebę rachunków, jakie pociąga za sobą używanie miar innych układów. Drugi poważny czynnik przemawiający na korzyść tego układu polega na powszechnem użyciu przez uczonych wszystkich krajów. Za podstawę tego układu służy jednostka długości, zwana metrem. *)

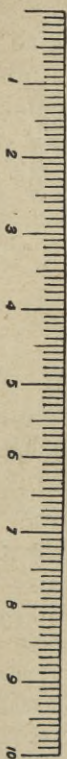
*) Gdy pierwszy raz robiono metr, miano zamiar dać długość, która mieć winna stosunek do obwodu ziemi; miara podstawowa zrobioną została równą $\frac{1}{10000000}$ części odległości od równika do bieguna podług pomiarów francuzkich uczonych. Następne badania stwierdziły, że dokonane wtedy pomiary obwodu ziemi nie były ściśle i że metr jest prawie, lecz nie ściśle dokładną $\frac{1}{10000000}$ rzeczywistej odległości od bieguna do równika. A więc wartość układu metrycznego nie zależy od jego stosunku do obwodu ziemi. *Metr* jest

Metr podzielony jest na dziesiątne, setne, tysięczne. Noszą one nazwy *decymetrów*, *centymetrów* i *milimetrów*. Wielorakie metry dziesiątne,

setne, tysięczne noszą nazwy *dekametrów*, *hektometrów*, *kilometrów*.

Miary powierzchni i objętości otrzymują się z łatwością jako metry, decymetry, centymetry, milimetry kwadratowe i metry, decymetry, milimetry sześciennie.

Skala metryczna p. fig. 9.



10 decymetr. stanowią 1 metr

100 centymetr. „ 1 „

1000 milimetr. „ 1 „

100 decymetów kwadratowych
stanowi 1 metr kwadrat.

10000 centymetrów kwadratow.
stanowi 1 metr kwadrat.

1000000 milimetrów kwadratowych
stanowi 1 metr kwadrat.

1000 decymetrów sześciennych
stanowi 1 metr sześcienny

1000000 centymetrów sześciennych
stanowi 1 metr sześcienny

1000000000 milimetrów sześciennych
stanowi 1 metr sześć.

Wymiar krawędzi wynosi 1 decymetr długości. Zawiera on 10 centymetrów i 100 mili-

to długość sztaby metalicznej, starannie przechowywanej w Paryżu, z której kopje porobione zostały do użytku publicznego.

metrów. W celu uproszczenia używa się wyrazu *litr* do oznaczenia 1 decymetra sześciennego.

Francuzcy filozofowie, którzy obmyślili układ metryczny pragnęli, aby istniał prosty stosunek wymiaru objętości i wagi i przyjęli za jednostkę wagi 1 centymetr sześcienny wody czystej w temperaturze 4° C. ważony w Paryżu. Waga ta nosi nazwę gramu. Dzieli się on podobnie jak metr na dziesiąte, setne, tysięczne części gramu, które noszą nazwę deci, centi i miligramów. Wieloraki gramy przybierają nazwy deka-, hekto- i kilogramów. W dodatku umieszczona jest tablica wykazująca stosunek miar metrycznych i używanych w Polsce i Rosji.

Mierzenie temperatury.

Mierzenie zmian temperatury opiera się na stwierdzeniu rozszerzeń, jakim ulegają ciała stałe przy zmianach temperatury. Zwykle używane są do tego płyny, gdyż ciała stałe rozszerzają się za nieznacznie, a gazy za silnie, aby mogły być mierzone.

Rtęć i spirytus są używane powszechnie; najchętniej stosują rtęć, gdyż stopień jej rozszerzalności jest prawie jednostajny i nadaje się do mierzenia dużej skali temperatur wskutek wysokiego punktu wrzenia tego metalu i niskiego punktu zamarzania. Alkohol używany jest do mierzenia niskich temperatur, gdyż płyn ten zamarza z wielką trudnością. Termometry

powietrzne używane bywają tylko przy bardzo delikatnych doświadczeniach fizycznych. Przyrządy nazywane w temperaturach wyższych od 350° nazywane są *pirometry*. Są one używane przez chemików względnie rzadko.

W celu zrobienia termometru rtęciowego używamy rurkę szklaną o możliwie jednostajnem świetle, zaopatrzoną w kulkę na jednym z końców. Kulka ta i cała rurka zostaje całkowicie napełniona rtęcią i ogrzana do najwyższej temperatury, przy której instrument ten ma działać. Otwarty koniec instrumentu zostaje wtedy zatopiony za pomocą płomienia dmuchawki. Termometr przygotowany w ten sposób wymaga podziałki, aby mógł ulegać porównaniu z każdym innym. Stopniowanie to dokonywa się przez zanurzenie kulki i rurki do pary uchodzącej z wody gotującej się w naczyniu metalicznem i oznaczeniu tego punktu, na którym zatrzymała się rtęć. Starać się należy w czasie tego ostatniego doświadczenia, aby dobrze zauważyć wysokość barometru. Powody tej staranności zostaną wyłuszczone w przyszłości. Po otrzymaniu tych dwu stałych punktów łatwo już nałożyć skalę na termometr. Używa się trzy skale dające się wyrażać jedna za pomocą drugiej. 1) skala Celsjusza, 2) skala Fahrenheita, 3) skala Reaumura. Skala Celsjusza, która jest najwięcej rozpowszechnioną w dziełach i pracach naukowych i używaną powszechnie prawie po-

dzieloną jest między dwoma wspomnianymi punktami, zwanymi punktem *zamarzania* i punktem *wrzenia*, na 100 równych części, zwanych *stopniami*. Zero umieszczone jest na punkcie zamarzania, na punkcie wrzenia stoi 100. Podziałki równe tym umieszczone są powyżej 100 i poniżej 0. Stopnie więc poniżej 0 zaopatrywane bywają w znak odjemny —, a więc -1° C., -2° C., i t. d. Fahrenheit dzieli tę samą odległość na 180 równych części, zwanych stopniami Fahrenheita. Nie rozpoczyna on wprawdzie swej podziałki w punkcie zamarzania, gdyż sądził on błędnie, że osiągnął najniższą znaną temperaturę za pomocą mieszania soli i śniegu. Temperatura tej mieszaniny została przezeń uznana za 32° poniżej punktu zamarzania wody. Punkt zamarzania nosi u niego nazwę 32° . W podziałce Fahrenheita liczby odjemne używane są do oznaczania stopni temperatury, leżącej poniżej jego zera. Jest to podziałka używana powszechnie w Anglii i Ameryce, lecz uważać ją należy za najnieudgodniejszą z możliwych. Skala Reaumur'a używana jest w Rosyi i Szwecyi zbliża się do podziałki używanej w Europie zachodniej; różni się ona tem tylko, że przestrzeń między 0 i 100° t. j. między punktem zamarzania i wrzenia podzieloną jest na 80 części równych. Woda wre więc w 80° R. Związek między temi trzema skalami wyrażony jest przez fig. 9. Stosunek stopni Fahren-

heita, Celsiusza i Reaumura wyraża się przez liczby 180 : 100 : 80 lub prościej 9 : 5 : 4. Przemieniając stopnie Fahrenheita na stopnie Celsiusza i Reaumura pamiętać winniśmy o odjęciu najpierw 32, i następnej dopiero redukcji. Przechodząc od stopni Reaumura i Celsiusza do Fahrenheita dodać winniśmy 32 po dokonaniu mnożenia i dzielenia,

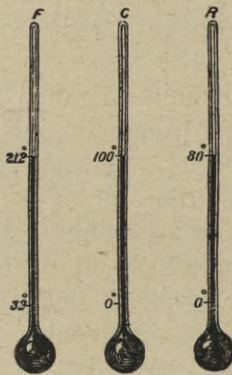


Fig. 9.

O ile potrzebne są bardzo ściśle pomiary, stosować należy pewne ostrożności przy stopniowaniu i używaniu termometrów. Rurka powinna ulec kalibrowaniu t. j. oznaczone być winny niedokładności światła, gdyż każde najdrobniejsze nawet przesunięcie punktu zamarzania powinno ulegać kontroli. Termometry rtęciowe wykazują pewne różnice w ści-

ści, zależnie od niejednakiej rozszerzalności różnych gatunków szkła. To wywołuje potrzebę używania termometru powietrznego przy ścisłych badaniach.

Rozszerzalność gazów pod wpływem ciepła.

Ciała stałe i płynne rozszerzają się mniej równomiernie niż gazy w jednakich powiększeniach temperatury; rozszerzają się więc one różnie, gdy gazy rozszerzają się jednakowo lub prawie jednakowo. Rozszerzalność ciał stałych i płynów jest to przedmiot, który wzbudza niewielkie zainteresowanie w chemii elementarnej; rozszerzalność zaś gazów przeciwnie posiada znaczenie bezpośrednio ważne. Stwierdzono drogą ścisłych i pracowitych doświadczeń, że wszystkie gazy rozszerzają się o $\frac{1}{273}$ część swej objętości w 0° C. przy każdym podniesieniu się temperatury o 1° C. i fakt ten nosi nazwę prawa Charles'a.

	273 objętości powietrza lub wodoru w 0° C.					
stają się	274	"	"	"	"	" 1° "
"	275	"	"	"	"	" 2° "
"	276	"	"	"	"	" 3° "
"	273+t.,	"	"	"	"	" t° "

Ułamek dziesiąty odpowiadający $\frac{1}{273}$ jest 0.003.665. Jedna objętość powietrza w 0° C staje się 1.003.665 objętości w temperaturze 1° C. Ułamek ten nosi nazwę *współczynnika rozsze-*

rzalności gazów ¹⁾. Gdy życzymy wiedzieć jaką objętość mieć będzie 1000 centymetrów kubicznych wodoru umieszczonych w 0°, gdy temperatura podniesie się do 20°, musimy pamiętać, że zmiana objętości następuje w stosunku z 273 do 273 + 20. A więc mnożymy 1000 przez 293 i dzielimy przez 273. Gdy pragniemy wiedzieć jaką objętość posiadać będą 1000 cm³ wodoru, mierzonych w 20°, gdy temperatura spadnie do 0°, pamiętać winniśmy, że zmniejszenie objętości ulega temu samemu prawu, i że 293 objętości w 20° równe będą 273 objętościom w 0°. Gdy mamy 1000 cm³ gazu w 20° i pragniemy wiedzieć jaką objętość zajmie on w 50° pamiętać winniśmy że 273 + 20° czyli 293 objętości w 20° staną się 273 + 50° czyli 323 objętościami w 50°. Z łatwością więc znaleźć możemy zmianę objętości, której ulegnie 1000 cm³ gazu po ogrzaniu z 20° do 50°.

Stosunek objętości gazów do ciśnienia.

Gdy gaz ulega większemu ciśnieniu, objętość jego zmniejszy się; gdy ciśnienie zostanie

¹⁾ Regnault i Magnus wykazali, że wodór rozszerza się mniej od powietrza atmosferycznego, gdy dwutlenek węgla czyni to w większym stopniu. Współczynniki rozszerzalności otrzymane przez tych znakomych badaczy wynoszą.

Regnault		Magnus
wodór	0.36614	0.36556
dwutlenek węgla	0.37099	0.36909

usunięte, gaz rozcięnczy się ponownie i zajmie ściśle taką samą przestrzeń, jaka była mu potrzebną przed powiększeniem ciśnienia. Ciała stałe i płynne nie mogą być ściskane w sposób jednaki. Gazy są to więc *płyny ulegające ściśnieniu*, płyny zaś *ściskane być nie mogą*; mogą one zmniejszyć swą objętość, lecz w nadzwyczaj małym stopniu. Podobnie jak gazy powracają one do pierwotnej objętości po zmniejszeniu ciśnienia. Prawo wyobrazające stosunek między objętością gazu i ciśnieniem któremu on ulega jest bardzo proste i nosi nazwę prawa Boyle'a lub Mariotte'a, którzy je jednocześnie odkryli. Twierdzi ono że *objętość, zajmowana przez każdy gaz ma się w odwrotnym stosunku do działającego nań ciśnienia*. Naprzykład 1 objętość w ciśnieniu 1 stanie się 2 objętościami w ciśnieniu $\frac{1}{2}$ i t. d. ¹⁾.

Przyrząd, służący do mierzenia ciśnienia powietrza nosi nazwę barometru (fig. 10). W najprostszej swej formie składa się on z prostej rurki szklanej, mającej około 800 mm.

¹⁾ Prawo to podobnie jak i inne prawa fizyczne jest ściśle tylko do pewnego stopnia, co da się stwierdzić drogą doświadczeń. Żaden gaz nie ulega ściśle temu prawu w razie użycia wielkich ciśnień; wszystkie gazy mogą zostać skroplone w wielkim ciśnieniu i wielkim chłodziu, a wiele uchyla się od tego prawa przed dojściem do temperatury skroplenia. W naszych obliczeniach, o ile zmiany ciśnień nie będą zawielkie, uważać możemy prawo Boyle'a za ściśle.

długości, zamkniętej z jednego końca i zaopatrzonej w podziałkę milimetrową. Rurka ta napełniona jest suchą rtęcią a koniec otwarty zanurzony do zbiornika zawierającego ten sam metal. Zauważyć możemy, że rtęć opada w rurce do punktu wskazującego 760 mm. od powierzchni rtęci w zbiorniku: w tem położeniu trzyma się ona pod działaniem ciśnienia powietrza.

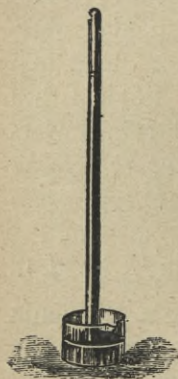


Fig. 10.

Gdy ciśnienie to wzrośnie wysokość kolumny podtrzymywanej będzie większą, gdy zmniejszy się ono, poziom rtęci w rurce opadnie. Wszystkie gazy wytworzone na powierzchni ziemi podlegają temu ciśnieniu i objętość ich wzrasta lub zmniejsza się zgodnie z prawem powyższym, zależnie od tego czy ciśnienie otaczające jest mniejsze czy większe.

Mierząc objętość wodoru, jaka może być otrzymana z danej ilości cynku i kwasu siarkowego, znać powinniśmy nie tylko temperaturę w której zbieramy gaz lecz i ciśnienie atmosferyczne, w którym go mierzymy. Porównywając objętości dwu gazów musimy to robić w jednakich warunkach temperatury i ciśnienia. Z tego powodu porównujemy wszystkie objętości gazów w temperaturze stałej $0^{\circ} C$ i w stałym ciśnieniu 760 mm.

rtęci. Przypuśćmy, że pragniemy wiedzieć jaką winna być waga chloranu potasu, który należy użyć do napełnienia tlenem zbiornika mieszczącego w sobie 10 litrów gazu w temp. pokoju, równej 15° C i pod ciśnieniem 752 mm. Wiemy, że 1) 122,60 części wagowych chloranu potasu wydzielają 48,00 [części tlenu; 2) że 1 litr tlenu w 0° C i 760 mm. waży 1,4295 grama. Pytamy jaką objętość posiadać będzie 10 litrów tlenu w 0° C i pod ciśnieniem 760 mm. Objętość ta wyniesie $10 \times \frac{752 \times 273}{760 \times (273 + 15)} = 9.38$ litrów.

Ponieważ jednak 1 litr tlenu mierzony w 0° i 760 mm. waży 1.4295 gr., 9.38 litra, w tych samych warunkach ważyć będą 13.409 gr. Mamy się dowiedzieć ile gramów chloranu potasu da tę ilość tlenu. Ponieważ każde 122.60 części chloranu wydzielają 48.00 części tlenu, potrzebować będziemy $\frac{122.60 \times 13.409}{48.00} = 34.249$ gr.

chloranu potasu. W ten sam sposób obliczyć możemy wagę cynku i kwasu siarkowego, jakie są potrzebne do napełnienia balonu o pojemności 150 metrów sześciennych wodoru w temp. 11° C. pod ciśnieniem 763 mm.

Skraplanie gazów.

Niektóre gazy dają się skraplać pod działaniem wysokiego ciśnienia w zwykłej tempe-

raturze powietrza (patrz niżej). Każdy gaz posiada jednak pewną *temperaturę krytyczną*, poniżej której nie może on się skroplić bez względu na użycie choćby największego ciśnienia. Temperatura ta leży blisko od zwykłej temperatury powietrza dla niektórych gazów, lecz inne gazy np. tlen skraplają się w znacznie niższej temperaturze np. w -119° . Tlen jednak nie może uleść skropleniu przed ochłodzeniem poniżej tej temperatury. Da się to najlepiej osiągnąć przez ochładzanie gazu poddanego wielkiemu ciśnieniu do możliwie niskiej temperatury przez gotowanie płynnego dwutlenku węgla i pozwolenie mu na rozszerzenie się, co wywołuje pochłanianie wielkiej ilości ciepła. Chłodny rozszerzony gaz ochładza najbliższą część gazu pierwszej niż ta się rozszerzy. Każda porcja gazu ulega w ten sposób ochłodzeniu do coraz niższej temperatury i wkrótce osiągnięty zostaje punkt, w którym następuje skroplenie. Powietrze i tlen może być w ten sposób skroplone w więcej ekonomiczny sposób bez wszelkiego poprzedniego ochładzania, o ile temperatura zostanie całkowicie obniżoną przez rozszerzanie. W celu otrzymania płynnego wodoru, którego temperatura krytyczna wynosi — 238° gaz ściśnięty do 200° atmosfer ochładza się prawie do — 200 za pomocą płynnego powietrza wrzącego pod zmniejszonym ciśnieniem przed rozpoczęciem rozszerzania się. Fig. 11 przedstawia sche-

matycznie przyrząd Olszewskiego do skraplania gazów (tlenu i t. d.). Gaz (tlen), pod ciśnieniem około 100 atm. znajduje się w flaszce stalowej b, i stąd może być wpuszczony do stalowego naczynia a, opatrzonego u dołu kurkiem g. Naczynie to jest ziębione skroplonym etylenem

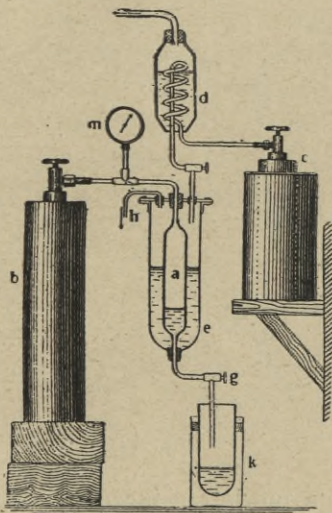


Fig. 11.

ściekającym do naczynia e, dokąd się dostaje z flaszki c, przechodząc przez chłodnicę d, wypełnioną mieszaniną stałego bezwodnika węglowego i eteru. Flaszka c, opatrzona rurką syfonową, sięgającą do jej dna, jest wstawiona w mieszaninę oziębiającą lodu i soli ($t = -20^{\circ}$).

Po otwarciu wentylów flaszek i skropleniu się dostatecznej ilości etylenu w e, działaniem pompy ssącej przez rurkę h, obniżamy jeszcze bardziej temperaturę naczynia e oraz la, przez co tlen, pod ciśnieniem, wskazywanem przez manometr m, skrapla się, i może być wypuszczony za otwarciem kurka g, do naczynia k.

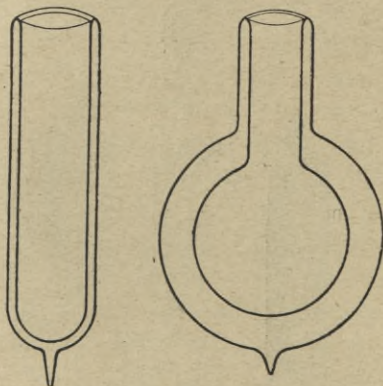


Fig. 12.

Płynne powietrze może być przechowywane i manipulowane w naczyniach szklanych o podwójnych ścianach, gdy przestrzeń między nimi zostanie zewakuowana, i stanie się złym przewodnikiem. Fig. 12 wyobraża Dewara naczynie próżniowe.

Dyfuzya gazów.

Inną własność fizyczną gazów stanowi *dyfuzya*. O ile gazy zetkną się ze sobą, lecz nie tworzą związku chemicznego, mają zdolność zmieszania się dokładnego pomimo różnic w ciężarze właściwym, gdy nawet cięższy gaz znajduje się na dnie. Ta ważna własność gazów nosi nazwę *dyfuzji gazów*. Zdolność dyfundowania jest bardzo różną. Butelka odwrócona dogóry dnem napełniona wodorem traci 94.5% tego gazu, gdy w stanie niezamkniętym styka się z powietrzem; w tym samym czasie butla z dwutlenkiem węgla traci tą samą drogą zaledwie 47% tego gazu. Dyfuzya gazów idzie przez drobne pory niektórych ciał stałych jak np. przez sztukey i cienkie płyty grafitu. Różny stopień przenikliwości powietrza i wodoru da się z łatwością uwidocznic przez umocowanie kawałka sztukey w jednym końcu rurki szklanej otwartej na drugim końcu i napełnienie jej wodorem. Przez zanurzenie jednego końca do wody spostrzegamy szybkie wznoszenie się płynu w rurce, a po pewnym czasie zauważymy że umknął wszystek wodor i pozostało samo tylko powietrze. Doświadczenia robione w tym przedmiocie wykazały, że *szybkość dyfuzji różnych gazów jest odwrotnie proporcjonalną do pierwiastków kwadratowych z ich gęstości*. Tak więc cztery objętości wodo-

ru przejdą przez dyafragmę w tym samym czasie co jedna objętość tlenu, gdyż tlen jest prawie szesnaście razy cięższy od wodoru. Ta właściwość gazów, posiada] poważne znaczenie dla miast i mieszkań ludzkich, które oczyszczają się w znacznym stopniu siłą dyfuzji gazów.

Następująca tabliczka wskazuje stopień dyfuzji niektórych gazów, oznaczony przez Grahama w stosunku do powietrza przyjętego za jedność, porównany z odwrotnemi wielkościami pierwiastków kwadratowych ich gęstości w stosunku do powietrza, przyjętego za jedność:

	Gęstość powietrza = 1	$\sqrt{\frac{1}{\text{gęstości}}}$	Szybkość dyfuzji powietrza = 1
Wodór	0.06926	3.7790	3.830
Azot	0.97130	1.1050	1.014
Tlen	1.10560	0.9510	0.949
Dwutlenek węgla	1.52900	0.8087	0.812

WYKŁAD IV.

Tlenki wodoru.

Znamy dwa związki tlenu z wodorem, a mianowicie: 1) wodę czyli jednotlenek wodoru H_2O , gęstość pary = 9.008, waga cząsteczkowa = 18.016; i 2) dwutlenek wodoru: H_2O_2 .

Woda.

Gdy wodór pali się w powietrzu, powstaje woda przez połączenie się tego gazu z tlenem. Odkrycie składu wody dokonane zostało w 1771 r. przez Henry Cavendish'a, który zauważył, że dwie objętości wodoru łączą się z jedną objętością tlenu i tworzą wodę. W celu stwierdzenia

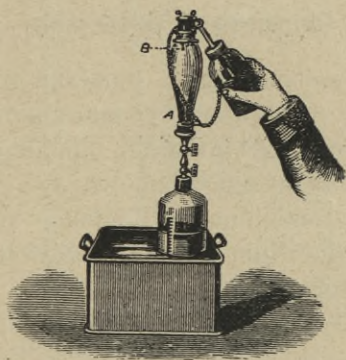


Fig. 13.

tego mieszaninę tych gazów we wspomnianym stosunku objętościowym umieszczamy w cylindrze a następnie przepuszczamy ją do starannie wysuszonego naczynia szklanego, wyobrażonego na fig. 13 przez A; powietrze zostało poprzednio usunięte z A. Za pomocą dwu drucików platynowych wtopionych przez szkło w B, przepuszczamy przez mieszaninę obu gazów, iskrę elektryczną która wywołuje wybuch. Zauwa-

żyć możemy rosę na ściankach naczynia i o ile utworzymy kurek łączący z naczyniem stojącym po nad wodą, płyn wtryśnie do wnętrza i napełni całą przestrzeń zajmowaną poprzednio przez mieszaninę gazów. Cavendish stwierdził więc, że waga wody powstałej w ten sposób równa się wadze skombinowanych gazów.

Objętościowy skład wody.

Od wspomnianego powyżej roku ścisły skład wody poddawany był starannym doświadczeniom syntetycznym wielu chemików i rezultaty potwierdziły pierwotne wnioski, choć użyte były daleko subtelniejsze metody. Najściślejsza metoda stwierdzająca skład wody jest to odmiana pierwotnej metody Cavendish'a. Używamy w tym celu długą mocną rurkę starannie skalibrowaną, zwaną eudiometrem (C fig. 14) otwartą na jednym końcu i zamkniętą na drugim. W pobliżu zatopionego końca wtopione są dwa druciki platynowe. Rurkę tę napełniamy najpierw rtęcią i ustawiamy otworem ku dołowi nad mostkiem wanny pneumatycznej, napełnionej tym metalem. Następnie wpuszczamy wodór do tej rurki i mierzymy jego objętość (przypuścimy 100 jednostek) następnie wpuszczamy tlen i mierzymy objętość obu gazów razem, (dodaliśmy np. 75 obj. tlenu). W czasie tych doświadczeń baczyć winniśmy, aby ściśle zmie-

rzone były temperatura i ciśnienie atmosferyczne za pomocą termometru (b) i barometru (a), wyobrażonych na fig. 14. Otwarty koniec rur-

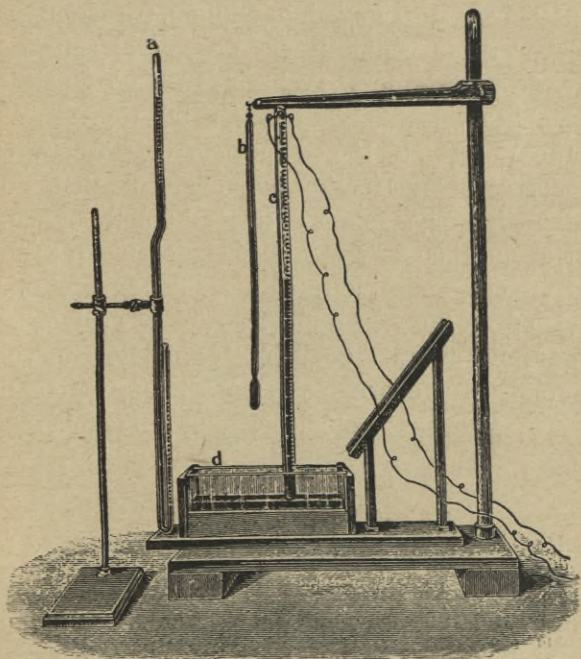


Fig. 14.

ki umieszczamy wtedy nad otworem w kauczukowym mostku wanny pneumatycznej i przepuszczamy przez gaz iskrę elektryczną za pomocą drucików platynowych. Widzimy, że pło-

mień błyska pośród gazu. Woda powstała osiada wewnątrz rurki i stanowi zaledwie $\frac{1}{2000}$ objętości gazów, które były użyte do jej wytworzenia. Objętość jej może nie być braną pod uwagę. Gdy otworzymy dno eudiometru kolumna rtęci w rurce podniesie się do góry i zauważymy, że pozostanie w niej zaledwie 25 objętości gazu, który jest niczem innym jak tlenem. Widzimy więc że 100 jednostek objętościowych wodoru wymaga ściśle 50 objętości tlenu do całkowitego spalania. O ile eudiometr ogrzany został do 1300 w czasie doświadczenia tak aby otrzymana woda nie mogła uleść zgęszczeniu, wiedzieć możemy, że objętość jej w postaci gazu zajmie akurat 100 jednostek objętościowych. 2 objętości wodoru łączą się z jedną objętością tlenu i tworzą 2 objętości pary, mającej gęstość

$$\frac{16.00 + 2.016}{2} = 9.008$$

Najwięcej oczywisty sposób uwidocznienia składu wody polega na jej rozkładzie za pomocą prądu elektrycznego. Napęlniamy naczynie szklane (fig. 15) wodą zakwaszoną kwasem siarkowym w celu powiększenia przewodnictwa elektrycznego i umieszczamy epruwetki napęlnione wodą i umieszczone w naczyniu z wodą ponad dwoma małemi płytkami platynowemi, przyczepionemi do drucików z tego samego me-

talu, przechodzących przez korek kauczukowy w dnie naczynia. Łącząc końce z drucikami od baterji z 3 lub 4 elementów Growego, zauważymy wydzielanie się gazów na każdej z płytek. Gaz wydzielający się na płytce, która połączona jest z platynowym biegunem baterji składa się z czystego tlenu. Gaz wydzielający się na płyt-

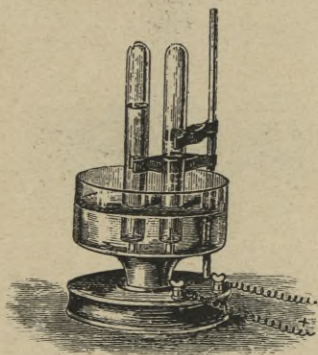


Fig. 15.

ce, złączonej z 2 biegunem cynkowym baterji jest czystym wodorem. O ile obie epruwetki zaopatrzone były w podziałki zauważymy, że objętość wodoru jest cokolwiek mniejszą od podwójnej ilości tlenu. Przyczyną tego jest większa rozpuszczalność tlenu w wodzie niż wodoru. Nie możemy więc tą drogą ściśle oznaczyć stosunku. W celu zebrania tej mieszaniny piorunu-

jącego gazu, otrzymanego przez *rozkład elektrolityczny* wody, używamy aparatu wyobrażonego na fig. 16.

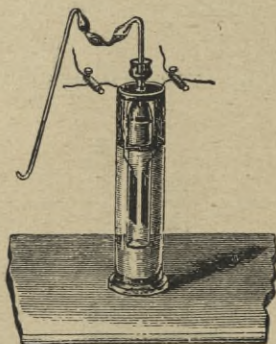


Fig. 16.

Wagowy skład wody.

Ponieważ tlen jest 16.00 razy cięższy od wodoru, a gazy te wiążą się w objętościowym stosunku dwu części wodoru i jednej tlenu i dają wodę, stosunek wagowy w jakim gazy te znajdują się w wodzie wynosi 16.00 : 2.016. Wielkie znaczenie posiada jednak sprawdzenie tego rachunku za pomocą bezpośrednich doświadczeń. W tym celu używamy tej własności tlenku miedzi, która polega na jego zdolności rozkładania się w czasie ogrzewania w obecności wodoru. Powstaje tedy woda z wodoru i tlenu

tlenku miedzi, który odtlenia się i przeistacza w miedź metaliczną. Gdy więc weźmiemy zważoną ilość tlenku miedzi, ogrzejemy go i przepuścimy czysty wodor ponad nim, dopóki nie straci całej ilości swego tlenu, a następnie, gdy zbierzemy i zważymy wszystką wodę, która powstanie w tych warunkach, i w podobny sposób, zważymy pozostałą miedź metaliczną, dokonamy *syntezy ilościowej wody*. Tlen stracony przez tlenek miedzi użyty został przez wodor do wytworzenia wody. Różnica wagi tlenu straconego przez tlenek miedzi i wagi wody wskaże wagę wziętego do jej wytworzenia wodoru. Aparat użyty do tego oznaczenia wyobrażony jest przez fig. 17.

Wodór wydzielony przez cynk z kwasu siarkowego w butli, stojącej po lewej ręce zostaje oczyszczony ze śladów

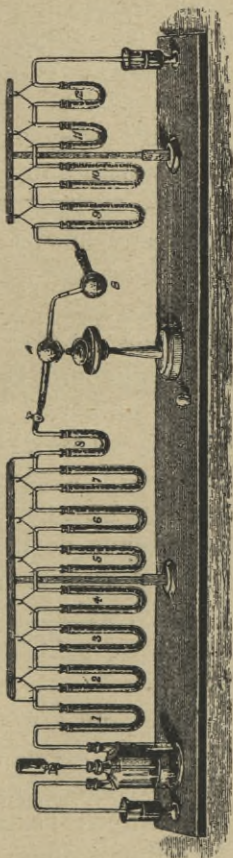


Fig. 17.

arsenu, siarki i wilgoci, które zawierać w sobie może, przez przejście przez rurki o kształcie U, oznaczone przez 1—7 na fig. 17, zawierające substancje absorbujące. Rurka № 8, zawierająca substancję bardzo hygroskopijną zostaje zważoną przed i po doświadczeniu. O ile nie spostrzeżemy wilgoci uznać możemy gaz za suchy. Otrzymywany w ten sposób gaz jest najzupełniej czysty i w takim stanie działa na ogrzany tlenek miedzi, zawarty w kulce A; kulka ta powinna być ściśle zważona i połączona z drugą taką rurką kulkową B, w której zbierać się może woda, powstała z połączenia się tlenu z wodorem. Cała wilgoć, mogąca ujść z tej rurki kulkowej, może zostać zebrana i zatrzymywana a następnie zważoną w rurkach do suszenia 9—12, zawierających kawałki pumeksu, zwilżone kwasem siarkowym zgęszczonym. Najstaranniejsze doświadczenia, wykonane w ten sposób przez ważenie użytego wodoru i wytworzonej wody, wykazały że 88.81 części wagowych tlenu łączą się z 11.19 cz. wodoru i dają 100 cz. wody.

Wolny tlen i wodór łączą z tak potężną eksplozją, gdy zostaną zapalone, że mogą stać się niebezpieczne. Miało miejsce wiele wypadków o fatalnych następstwach z osobami, które nie umiały dość ostrożnie obchodzić się z większymi ilościami tej mieszaniny. W celu uwidocznienia wysokiej temperatury jaką osią-

gnąć można tą drogą, używamy specjalnego palnika. Oba zgęszczone gazy trzymane są w oddzielnych żelaznych zbiornikach. Z każdego z nich wypuszczona zostaje odpowiednia ilość gazu przez oddzielną rurkę. Rurki te łączą się w jedną w samym ujściu i przez to uchyla się niebezpieczeństwo wybuchu (fig. 18.) Płomień gazu piorunującego jest mało świecący, lecz temperatura jego jest tak wysoka, że najtrudniej topliwe metale, jak platyna, mogą z łatwością zostać stopione, a żelazo trzymane w tym pło-

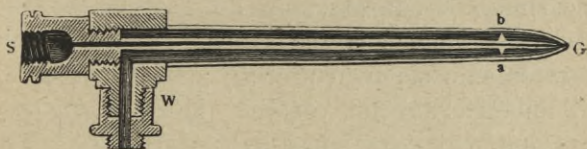


Fig. 18.

mieniu pali się, iskrząc się bardzo pięknie i tworząc tlenek żelaza. Kawałek wapienia lub gliny umieszczony do tego płomienia ogrzewa się do białości i wydziela żywe światło, zwane światłem Drummonda, stosowanego na szeroką skalę w sygnalizacyi, do latarni morskich i t. p.

Własności wody.

Woda istnieje w przyrodzie w trzech postaciach: [stałej jako lód, płynnej jako woda i w postaci gazu jako para. We wszystkich

temperaturach od 0° — 100° C. istnieje ona w stanie płynnym, a ponad 100° przybiera całkowicie postać gazu (w zwykłym ciśnieniu atmosferycznym 760 mm.). Punkt topnienia lodu uznany jest za temperaturę stałą i leży w 0° C. W pewnych warunkach woda może jednak zostać ostudzoną poniżej 0° bez zamarzania; lecz lód nie może istnieć powyżej 0° C. Przechodząc ze stanu płynnego w stały (zamarzając) woda rozszerza się. Z 1 objętości powstaje 1.09. Że to rozszerzanie się ma siłę, której nic się nie oprze, stwierdzą rozłupywania skał w czasie zimy. Woda przenika do szczelin w skałach i, zamarzając, spowodowuje ich pękanie. Powtarzanie się tego procesu spowodowuje rozdrabnianie skał na cząstki. Mocne kule wydrażone wewnątrz mogą być z łatwością rozłupane na kawałki przez napełnienie ich wodą, zamknięcie hermetyczne za pomocą śruby i wystawienie na działanie niższej od 0° C. temperatury.

W czasie przechodzenia stałego lodu w płynną wodę, spostrzegamy nie tylko zmianę objętości lecz i zdumiewające pochłanianie ciepła, jakie zachodzi. Uwidocznia się to przez proste doświadczenie. Weźmy kilogram wody w temp. 0° C i kilogram o 79° C, zmieszajmy je i zmierzmy temperaturę mieszaniny otrzymanych 2 kg. Znajdziemy $39^{\circ}.5$ C. Gdy natomiast weźmiemy 1 kg. lodu w 0° i zmieszamy go z 1 kg. wody

w 79° C. zauważymy że cały lód stopnieje, lecz temperatura pozostałych 2 kg. wody wyniesie 0° C. Innemi słowy cała ilość ciepła straconego przez gorącą wodę starczyła zaledwie na stopienie lodu, lecz nie podniosła temperatury wody zeń powstałej. Widzimy więc, że przechodząc ze stanu stałego w płynny, dana ilość wody uwalnia taką akurat ilość ciepła jaka wystarczy może do ogrzania tej samej ilości wody do 79° C.

Ciepłota ukryta wody wynosi więc 79 jednostek czyli kaloryj. Jednostką ciepłoty czyli kaloryą nazywamy ilość ciepła niezbędną do ogrzania jednostki wagowej wody o 1° C. Gdy woda zamarza, uwidocznia się ciepłota niezbędna do utrzymania jej w stanie płynu. Podobne niknięcie ciepła zauważyć się daje przy przechodzeniu i innych ciał ze stanu stałego w płynny i odwrotnie, wydzielanie się w czasie przechodzenia ze stanu płynnego w stały. Ilość uwalnianego się ciepła zmienia się w zależności od natury substancji. Najprostszy sposób uwidocznienia, że ciepło wydziela się w czasie zestalania się ciał polega na otrzymaniu na gorąco nasyconego roztworu octanu sodu i ostudzeniu go. Dopóki pozostaje on nietknięty, zachowuje stan płynu; gdy jednak dodamy małej ilości kryształ tej samej soli natychmiast rozpoczyna się krystalizacya całej masy, która w ciągu paru minut przeistacza się w ciało

stałe. Gdy do roztworu tego zanurzymy czuły termometr w czasie przechodzenia w stan stały, zauważymy momentalne podniesienie się temperatury. Podobnie może być ochładzana i woda poniżej 0° i nie zamieni się ona w lód o ile pozostanie w spokoju. Zmącona, przechodzi w stan stały i temperatura spada do 0° .

Gdy woda zostanie *ogrzaną* z 0° do 4° C., *kurczy* się ona, co stanowi rzucający się w oczy wyjątek z prawa ogólnego, które opiewa, że ciała rozszerzają się w czasie ogrzewania i kurczą się w czasie ochładzania; po ochłodzeniu z 4° C do 0° *rozszerza* się ona z powrotem; powyżej 4° C. podlega ona ogólnemu prawu, rozszerzając się po ogrzaniu i kurcząc po ochłodzeniu. Ta własność rozszerzania się i kurczenia da się wyrazić w ten sposób, że *woda posiada największą gęstość w 4° C.*, t. j. dana objętość wody w tej temperaturze waży więcej niż w jakiejkolwiek innej. Jednak wielkość kurczenia się w czasie ogrzewania od 0° — 4° jest bardzo nieznaczna. Jedna objętość wody w 4° C. przybiera objętość $1 + 0.00012$ w 0° C. Gdyby nie było tej, jak się zdaje na pierwszy rzut oka, nieważnej własności wody, nasz klimat byłby arktycznym i Europa miałaby wygląd niezamieszkałych krajów, położonych koło bieguna Północnego. Aby ułatwić pojęcie tego, jakim byłby stan rzeczy, gdyby woda podlegała zwykłym prawom rozszerzalności pod wpływem

ciepła, wykonamy następujące doświadczenie. Weźmiemy cylinder zawierający wodę w 4° C., umieszczamy w nim jeden termometr u góry, drugi zaś u dna; umieszczamy następnie ten cylinder w miejscu, którego temperatura leży poniżej punktu zamarzania i obserwujemy temperaturę u góry i dołu w czasie ochładzania się płynu. Zauważymy wtedy że naprzód termometr umieszczony u góry wskazuje wyższą temperaturę od umieszczonego niżej. Po krótkim czasie oba termometry wskazują 4° C. Gdy woda chłodnie dalej, zauważyć możemy, że górny termometr wskazuje wciąż niższą temperaturę niż dolny. Z tego wnosimy, że woda o temperaturze wyższej lub niższej od 4° jest lżejszą od wody w 4° C. Takie ochładzanie się postępuje aż do chwili, kiedy woda znajdująca się na powierzchni przybierze temperaturę 0° , poczem tworzy się powłoka z lodu i stopniowo zamarza wszystka woda. Gdy jednak ilość wody jest dość znaczną, temperatura jej u dna nie spada nigdy poniżej 4° . W przyrodzie spostrzegamy to zjawisko w zamarzaniu jezior i rzek ¹⁾. Powierzchnia wody ochładza się stopniowo przez wiatry i stawszy się cięższą spada na dno, gdy lżejsza i cieplejsza woda podnosi się i zajmuje

¹⁾ Punkt największej gęstości wody morskiej jest znacznie niższy od wody słodkiej i leży faktycznie poniżej punktu zamarzania wody.

jej miejsce. Ochładzanie stopniowe postępuje w ten sposób do chwili, w której cała masa wody przybierze temperaturę 4° C., poczem woda z powierzchni nie opada już więcej bez względu na to, jak silnie byśmy ją ochładzali, gdyż jest ona zawsze lżejszą od wody, która znajduje się na niższym poziomie i ma 4° C. Lód powstaje więc tylko u góry, gdy cała masa wody zachowuje temperaturę 4° C. Gdyby woda stawała się cięższą po ochłodzeniu się poniżej punktu zamarzania miała by miejsce ciągła cyrkulacja i cała masa ostygła by do 0° C., co spowodowałoby zestalenie się całej masy. Wtedy nasze jeziora i rzeki zamieniły by się w zbite masy lodu, do roztopienia których nie starczyłoby ciepła naszego lata i nasz klimat umiarkowany mógłby stać się blizkim klimatu krain podbiegunowych. Woda morska nie może zamarzać w całej swej masie, gdyż posiada wielkie głębie oceanu, co ochrania całość od ochłodzenia kiedykolwiek do punktu zamarzania, który leży prawie o 2° C. niżej od punktu zamarzania wody słodkiej.

Przechodząc ze stanu płynnego w stan gazu woda posiada niektóre ciekawe i ważne cechy. Gdy ogrzewać zaczniemy wodę do 100° C. zaczyna ona *wrzeć*. Rozpoczyna się wtedy szybkie wydzielanie się pary wodnej z dolnych części powierzchni, jako najmocniej ogrzanych. Daje się to łatwo spostrzedz, gdy ogrzewamy

wodę w naczyniu szklanem na płomieniu gazowym. W czasie przechodzenia ze stanu płynnego w stan gazu, wielka ilość ciepła uwalnia się, a temperatura uchodzącej pary jest ta sama, co i gotującej się wody, gdyż woda, podobnie jak i inne ciała wymaga więcej ciepła, aby istnieć w stanie gazu, niż w stanie płynu. Ilość *ciepła zawartego w parze* da się z łatwością stwierdzić zapomocą następującego doświadczenia. Przepuszczamy przez 1 kilogram wody o temperaturze 0° parę z gotującej się wody, mającą 100° C. dopóki nie doprowadzimy jej do wrzenia: po zważeniu przekonamy się, że całość waży 1.1865 kilogramów, czyli, że 0.1865 kg. wody w stanie pary w 100° C. podniosły temperaturę 1 kg. wody z 0° na 100° . 1 kilo pary o 100° C. podniesie 5.36 kg. wody mającej temperaturę lodu do 100° C., lub 536 kilo do 1° . *A więc ukryta ciepłota pary wynosi 536 jednostek czyli kaloryj.*

Gdy woda wyparowuje lub przechodzi w stan gazu, ciepło ulega wchłonięciu w takiej ilości, że może ono spowodować zamrożenie przez własne wyparowywanie. Pięknie uwidocznić można ten fakt zapomocą instrumentu noszącego nazwę kryoforu Wollastona. Składa się on ze zgiętej rurki, zaopatrzonej w kulkę na każdym końcu i zawierającej wodę i parę wodną jednak bez powietrza. Po umieszczeniu wody w jednej kulce i zanurzeniu drugiego

końca do ochładzającej mieszaniny, spostrzeżemy zgęszczanie się pary wodnej w tej kulce i ulatnianie się odpowiedniej ilości pary z drugiej kulki w celu zajęcia miejsca zgęszczonej pary. To zgęszczenie i wyparowywanie idzie tak szybko, że po krótkim przeciągu czasu woda ochłodzi się poniżej 0° i powstanie w kulce

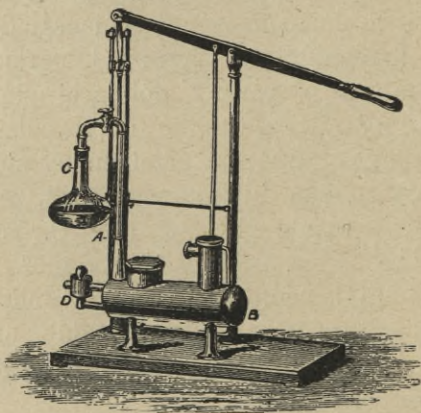


Fig. 19.

kawałek lodu. Można to zdemonstrować za pomocą aparatu Carré, składającego się z mocnej pompy powietrznej A (fig. 19) i zbiornika B, zawierającego zgęszczony kwas siarkowy, który żarłocznie pochłania wodę. Połączywszy butelkę z wodą (C) z tym aparatem i pompując przez kilka minut, zauważymy, że woda pocznie gotować się gwałtownie, a para ulegać wchłonię-

ciu przez kwas siarkowy tak, że przez wyparowanie nastąpi ostudzenie się do tego stopnia, że zamarźnie ona na kawałek lodu.

Woda, a nawet lód wciąż wydzielają parę we wszelkich temperaturach, o ile działa na nie powietrze. Wiemy, że jeżeli zostawimy na parę dni szklankę z wodą w pokoju, cała zawarta w niej woda ulotni się stopniowo. Ta zdolność wody wydzielania pary we wszelkich temperaturach nosi nazwę *siły elastycznej, ciśnienia lub prężności pary*. Można je zmierzyć przez umieszczenie nieznacznej ilości wody ponad rtęcią w barometrze i obserwowanie zmniejszenia ciśnienia jakie wywołuje para, powstała z tej wody, na kolumnie rtęciowej (p. fig. str. 46). Gdy ogrzewać będziemy stopniowo krople wody, umieszczone w barometrze, zauważymy, że rtęć poczyni stopniowo opadać, a gdy woda ogrzana zostanie do punktu wrzenia, rtęć zawarta w barometrze stać będzie w obu ramionach na równym poziomie, co dowodzi, że prężność pary w tej temperaturze równa się ciśnieniu atmosferycznemu. *A więc woda wre, gdy ciśnienie jej pary równa się ciśnieniu otaczającej atmosfery*. Na wierzchołkach gór ciśnienie atmosferyczne jest mniejsze niż na poziomie morza i woda wre w temperaturze niższej od 100° C. W Quito, gdzie średnie ciśnienie atmosferyczne wynosi 527 mm. punkt wrzenia wody leży w $90^{\circ}1$. Znaczy to, że ciśnienie pary wodnej w $90^{\circ}1$ ró-

wna się ciśnieniu słupa rtęci mającego 527 mm. wysokości. Opierając się na tej zasadzie, zbudowano instrument do oznaczania wysokości za pomocą notowania punktów wrzenia wody. Proste doświadczenie ilustrujące ten fakt polega na gotowaniu wody w kolbie okrągłej, zaopatrzonej w wentyl gumowy: jak tylko powietrze zostanie usunięte, i wentyl zamknie się, usuwamy kolbkę z płomienia; wrzenie ustaje, lecz po zanurzeniu kolbki do zimnej wody wrzenie wznawia się raptownie w zależności od zmniejszenia się ciśnienia, spowodowanego przez zgęszczenie się pary. Ciśnienie pary z ciepłej wody jest większe niż w oziębionej przestrzeni ponad wodą. Wszystkie inne płyny ulegają temu samemu prawu wrzenia. Ponieważ jednak ciśnienia ich pary bywają najrozmaitsze, ich punkty wrzenia różnią się od siebie znacznie.

O ile para zostaje ogrzaną sama, rozszerza się zgodnie z prawem podanem poprzednio dla gazów. Gdy jednak obecna jest woda i gdy doświadczenie odbywa się w zamkniętym naczyniu prężność pary wzrasta w znacznie szybszej mierze, niż temperatura. Następująca tablica podaje ciśnienie pary wodnej, oznaczone przez doświadczenia w temperaturach zmierzonych za pomocą termometru powietrznego.

Ciśnienie pary wodnej.

Temperatura w °C.	Ciśnienie w mm. rtęci.	Temperatura w °C.	Ciśnienie w at- mosferach = 760 mm. rtęci.
— 20°	0.927	100°	1.
— 10	2.093	111.7	1.5
0	4.600	120.6	2
+ 5	6.534	127.8	2.5
10	9.165	133.9	3
15	12.699	144.0	4
20	17.391	159.2	6
30	31.548	170.8	8
40	54.906	180.3	10
50	91.982	188.4	12
60	148.791	195.5	14
70	233.093	201.9	16
80	354.280	207.7	18
90	525.450	213.0	20
100	760.000	224.7	25

Widzimy więc, że barometryczne ciśnienie powinno być notowane w czasie kalibrowania termometru (p. niżej), O ile ciśnienie różni się od 760 mm. temperatura wrzenia wody w tem ciśnieniu nie będzie nawet 100° C. Powinny być używane naczynia metaliczne, gdyż zauważono, że woda wre nie zawsze w 100° w naczyniach szklanych nawet pod ciśnieniem 760 mm., gdyż istnieje pewna akcja cząsteczkowa zbliżona do przyciągania między szkłem i wodą.

Czysta woda i lód obserwowane w grubych warstwach posiadają niebieskie zabarwienie. Jasno to widać w lodowcach i jeziorach Szwajcaryi.

W celu otrzymania wody czystej chemik zmuszony jest do *destylowania* wody rzecznej lub źródlanej (t. j. do gotowania i zbierania wody, pozostałej przez kondensację powstałej pary), gdyż wszelka woda występująca w przyrodzie zawiera mniej lub więcej ciał stałych w roztworze. Ciała te pochodzą z powierzchni ziemi, po której przepływa woda. Ta rozpuszczona materya stała pozostaje w naczyniu, w którym gotujemy wodę. *Stale części będące w zawieszeniu* mogą zostać usunięte zapomocą znacznie prostszej operacyi a mianowicie za pomocą *sączenia* przez papier, piasek i t. p. Przyrząd, służący do destylacyi na małą skalę, używany w laboratoryach wyobraża fig. 20. Składa się on z retorty szklanej, w której umieszczoną jest nieczysta woda, złączonej z chłodnicą, zrobioną z dwu rurek szklanych, między którymi przepływa strumień zimnej wody. Woda przedestylowana jest zbieraną do kolby umieszczonej w końcu aparatu.

Woda deszczowa jest najczystszą formą wody spotykanej w przyrodzie, zawiera jednak nieczystości, pochodzące z dymu i t. p. powietrza i trafia na ziemię dopiero po rozpuszczeniu pewnych substancyj, z którymi się ze-

tknęła. Zależnie od gruntu, po którym przepływa, staje się woda mniej lub więcej nieczystą i zabiera ze sobą mniej lub więcej drobnoustrojów. Wszelka woda słodka, znajdująca się na powierzchni ziemi pochodzi z oceanu drogą szerokich procesów destylacji, i opadu atmosfery w postaci deszczu, rosy lub śniegu.

Wszystka woda deszczowa przybiera ostatecznie postać wody źródlanej, rzecznej itd., ucho-

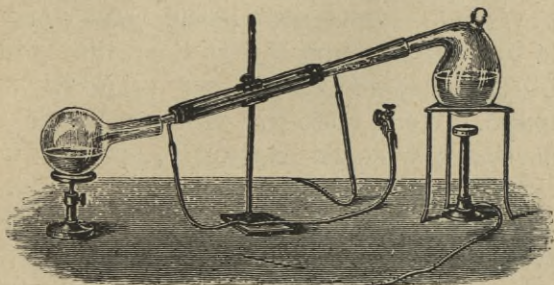


Fig. 20.

dzi do morza i unosi ze sobą rozpuszczalne składniki, wzięte z podłoża, przez które przechodziła. Wskutek tego ciągłego przyływu soli rozpuszczalnych i uchodzenia czystej wody drogą wyparowywania, woda morska staje się słoną. Zawiera ona koło 35 części materii stałych (28 części stanowi sól kuchenna) w 1000 części wody,

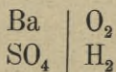
Woda jest najpowszechniejszym rozpuszczal-

nikiem związków chemicznych, które poznaliśmy. Wielka ilość soli rozpuszcza się w mniejszym lub większym stopniu w wodzie i osadza się ponownie w postaci kryształów po ulotnieniu się wody. Nie znamy żadnego prostego prawa, które wyjaśniałoby stopień rozpuszczalności różnych soli w wodzie. W większości wypadków rozpuszczalność jest większą w wodzie gorącej, niż w chłodnej. We wszelkich wypadkach dana objętość wody w oznaczonej temperaturze jest w stanie rozpuszczać pewną maksymalną ilość soli. Maksimum to jest inne dla każdej soli. Taki roztwór nosi nazwę *roztworu nasyconego*. Woda może być zawartą w niektórych solach w stanie stałym, w postaci *wody krystalizacyjnej* i gdy usuniemy ją przez ogrzanie, kryształy rozsypują się w proszek. Gazy rozpuszczają się również w wodzie w ilościach zależnych od natury gazu, od temperatury i od ciśnienia, jakiemu gaz ulega. Tylko dzięki obecności tlenu, pochodzącego z powietrza rozpuszczonego w wodzie jezior, rzek i mórz, ryby są w stanie oddychać. Gdy woda przechodzi przez ich oskrzela, tlen służy do oczyszczenia ich krwi.

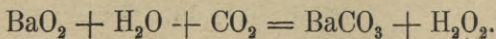
Dwutlenek wodoru H_2O_2 .

Substancja ta otrzymała nazwę wody utlenionej, gdyż rozkłada się z łatwością na tlen

i wodę. Stwierdzono, że zawiera ona dwa razy więcej tlenu niż woda i składa się z 2 części wagowych wodoru i 32.00 cz. wagowych tlenu. Gdy więc wyobrażamy wodę zapomocą wzoru H_2O , dwutlenek wodoru wyobrazić winniśmy jako H_2O_2 . Znajduje się on w niewielkich ilościach w powietrzu, lecz otrzymywany jest sztucznie przez działanie rozcieńzonego kwasu siarkowego na dwutlenek baru Ba_2O_2 . Następuje zamiana baru na wodór i powstają dwutlenek wodoru i siarczan baru, a więc:



Dwutlenek wodoru otrzymywać można również przez przepuszczanie dwutlenku węgla przez dwutlenek baru zawieszony w wodzie; węglan baru osiada wtedy jako biały proszek nierozpuszczalny w wodzie, a dwutlenek wodoru pozostaje w roztworze. Reakcyę tę wyrazić możemy przez następujące równanie:



Roztwór wodny dwutlenku wodoru ulega zgęszczeniu pod zmniejszonym ciśnieniem aż do osiągnięcia ciężaru właściwego 1.452. Dwutlenek wodoru charakteryzuje się przez łatwość wydzielania połowy zawartego w nim tlenu; gaz ten wydzielają się powolnie w $20^\circ C$. lecz w $100^\circ C$. reakcja idzie gwałtownie. Może on być desty-

lowany w ciśnieniu mniejszem od atmosferycznego i przybiera wtedy postać czystego płynu syropowatego. Wskutek łatwości wydzielania tlenu, dwutlenek wodoru jest materją silnie białą, która z łatwością utlenia i niszczy barwniki roślinne. Własność ta znajduje szorokie zastosowanie do bielenia słomy; w tym celu używany jest dwutlenek sodu (p. spis rzeczy.). Dwutlenek wodoru wydziela jod z roztworu jodku potasu w obecności siarczanu żelazowego; reakcja ta służy do odróżnienia dwutlenku wodoru od innych środków utleniających. Ciekawy rozkład następuje, gdy dwutlenek węgla zetknie się z ozonem: powstaje zwykle tlen i woda. Inna ciekawa reakcja zachodzi, gdy związek ten zetknie się z tlenkiem srebra: powstaje srebro metaliczne, woda i wolny tlen. Te szczególne reakcyje zostaną wyjaśnione dalej.

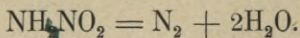
WYKŁAD V.

Azot. N, 14.04.

Próbki mian 55/

Gęstość 14.04. Ciężar cząsteczkowy 28.08. Wzór cząsteczkowy N_2 . Azot istnieje w stanie wolnym w powietrzu i stanowi $\frac{4}{5}$ jego objętości; w związkach znajduje się on w ciele zwierząt i roślin i najrozmaitszych związkach np. w saletrze. Najłatwiej otrzymać można azot z powietrza przez usunięcie zeń tlenu. W tym ce-

lu spalamy kawałek fosforu pod kloszem szklanym, napełnionym powietrzem i umieszczonym w naczyniu z wodą. Biały dym związku fosforu z tlenem, zwany pięciotlenkiem fosforu, napętnia najpierw klosz, lecz osiada stopniowo i rozpuszcza się w wodzie, pozostawiając azot w prawie czystym stanie. $\frac{1}{5}$ pierwotnej objętości powietrza, składająca się z tlenu zniknęła. Azot otrzymać można przez przepuszczenie powietrza ponad miedzią metaliczną ogrzaną do czerwonego żaru; powstaje stały tlenek miedzi, a azot w postaci gazu nie łączy się z tym metalem. Azot może również powstać, gdy przepuszczamy strumień chloru przez nadmiar roztworu amoniaku; azot wydziela się, a chlorek amonu pozostaje w roztworze. O ile mieć będziemy nadmiar chloru powstanie nadzwyczaj niebezpieczny związek. Azot powstać może drogą rozkładu niektórych jego związków; azotan amonu rozkłada się na azot i wodę w czasie ogrzewania:



Azot jest to gaz bez barwy, smaku i zapachu; jest on cokolwiek lżejszy od powietrza (c. w. 0.968 w stosunku do powietrza = 1.0) tak, że 1 liter waży 1.2571 grama. W bardzo niskiej temperaturze i w wielkim ciśnieniu azot skrapla się w płyn bezbarwny, którego punkt wrzenia leży koło — 195°. Ostudzony do

znacznie niższej temperatury azot przechodzi w ciało stałe, mające postać kryształów podobnych do śniegu, którego punkt topnienia leży w — 213°. Azot nie łatwo łączy się z innymi ciałami; jest to substancja dość bezwładna; nie podtrzymuje ani palenia, ani życia zwierzęcego, nie pali się sam. Nie posiada jednak własności trujących i zwierzę zanurzone w strumieniu tego gazu umiera z uduszenia dla braku tlenu. Azot łączy się z tlenem i wodorem. W związku z wodorem daje on wybitną zasadę alkaliczną—*amoniak*, a w związku z obydwojma daje mocny kwas, zwany *kwasem azotowym*.

Atmosfera.

Atmosfera jest to powłoka gazowa, okalająca ziemię. Stanowi ona ocean powietrza na ziemi, na której my mieszkamy. Spostrzegamy obecność powietrza, gdy ruszamy się szybko i spotykamy opór stawiany przezeń ruchowi ciała naszego i gdy ono jest samo w ruchu, co spowodowuje powstawanie wiatru. Zauważymy ciśnienie atmosfery, gdy pędzić będziemy powietrze na rękę zapomocą silnej pompy powietrznej; zauważymy wtedy że ręka podlega ciśnieniu 1.033 kg. na 1 cm., czyli prawie 15 ff. na cal kwadratowy. Całkowite ciśnienie atmosferyczne, któremu ulega ciało ludzkie wynosi koło kilku ton, lecz ciśnienia tego nie czu-

jemy w zwykłych warunkach, gdyż działa ono we wszystkich kierunkach jednakowo. Instrument służący do mierzenia ciśnienia powietrza nosi nazwę barometru (p. fig. 10 str. 46) i normalne ciśnienie na poziomie morza równa się ciśnieniu, wywieranemu przez słup rtęci o 760 mm. wysokości. Powietrze jest sprężyste i ma wagę, a więc dolne jego warstwy są więcej zgęszczone, niż leżące wyżej i gęstość powietrza musi być różną w zależności od różnicy wysokości nad poziomem morza. Gęstość powietrza zależy od ciśnienia, któremu ono ulega. Górne warstwy są bardzo rozrzedzone; stwierdzenie faktu, gdzie powietrze kończy się jest przeto bardzo trudne. Prawdopodobnie jednak granica atmosfery leży w odległości 45 mil angielskich od poziomu morza. Gdyby cała atmosfera miała jednakową gęstość ponad całą powierzchnią ziemi, miałaby wysokość niewiele większą od 5 mil ang. od poziomu morza. Waga litra suchego powietrza w 0° i w ciśnieniu 760 mm. wynosi 1.2932 gr. Powietrze atmosferyczne staje się płynne gdy nań działa wielki chłód i wielkie ciśnienie i wtedy zaczyna ono wrzeć w — 192°.

O składzie chemicznym atmosfery powiedzieć możemy, że jest to mieszanina, a nie związek chemiczny gazów wchodzących w ich skład, choć jak to zobaczymy znajdują się one w atmosferze w stosunku niezmiennym. Wnio-

sek ten wyciągamy na tej zasadzie, że gdy zmieszamy azot i tlen w stosunku odpowiadającym składowi powietrza, nie następuje ani podwyższenie temperatury, ani zmiana objętości, (co następuje zawsze, gdy gazy się łączą) i mieszanina ta zachowuje się tak samo, jak powietrze. Względne ilości obu gazów nie są tu w stosunku ciężarów atomowych ani też ich prostych wielorakich. Najwięcej przekonującym dowodem tego, że powietrze nie jest związkiem chemicznym, jest doświadczenie, dotyczące rozpuszczalności powietrza w wodzie; gdy skłóci my powietrze z nieznaczną ilością wody, część powietrza rozpuści się w wodzie. To rozpuszczone powietrze może być usunięte z łatwością przez gotowanie. Analiza wykazuje, że wydzielone w ten sposób powietrze składa się z tlenu i azotu w stosunku wagowym 1 : 1.87. Gdyby powietrze było związkiem chemicznym rozpuściłoby się całkowicie i badanie powietrza rozpuszczonego w wodzie powinno by wykazać skład, odpowiadający stosunkowi 1 do 4 jak w normalnem powietrzu. Doświadczenie to dowodzi, że powietrze jest tylko mieszaniną; w wodzie rozpuszcza się znacznie więcej tlenu, niżby to odpowiadało ilości zawartej w powietrzu, gdyż i gaz ten jest łatwiej rozpuszczalny w wodzie niż azot. Inny ciekawy dowód widzimy w zachowaniu się płynnego powietrza w ciśnieniu atmosfery. W tych warunkach wre ono

i wyparowuje się, lecz azot, mający niższy punkt wrzenia znika najpierw, pozostawiając tlen, którego para zapala tlejącą drzazgę jaskrawym płomieniem. Gdyby powietrze było związkiem chemicznym nie zaś mieszaniną płyn ten ulotniłby się, nie zmieniając składu i punktu wrzenia podobnie jak woda.

Jest dużo sposobów oznaczenia ilości tlenu i azotu, zawartych w powietrzu; najdogodniej załatwia się ta operacya za pomocą *eudiometru* ¹⁾; który daje możność oznaczenia składu objętościowego. Używamy to samo urządzenie jakie wyobrażone jest na fig. 14 przy opisie syntezy wody. Umieszczamy do eudiometru $\frac{1}{6}$ jego objętości powietrza i odczytujemy jak najdokładniej za pomocą szkła powiększającego liczbę podziałek milimetrych, których sięga rtęć, notujemy ciśnienie barometryczne i temperaturę. Następnie dodajemy ilość czystego wodoru wystarczającą do wejścia w związek z całą ilością tlenu. Oznaczamy objętość tego gazu, ciśnienie i temperaturę. Przepuszczamy iskrę elektryczną przez tę mieszaninę. Po eksplozyi oznaczamy ponownie objętość i stwierdzamy, że jest ona mniejszą niż była przed eksplozyą, gdyż wszystkie tlen i część wodoru związały się w wodę. Zmniejszenie się objętości odpowiada ściśle objętości gazów, które weszły w związek. Po-

¹⁾ Od greckich wyrazów eudia — czysta woda i metron — miara.

przednie doświadczenia pouczyły nas o składzie wody, że 2 objętości wodoru łączą się zawsze ściśle z jedną objętością tlenu i dają wodę: a więc $\frac{1}{3}$ część zmniejszenia się objętości wyobraża tlen, który zniknął i objętość tlenu zawartego w powietrzu. Następujący przykład wyjaśni tę sprawę. Wyobraźmy sobie, że objętość powietrza użytego wynosi 100 jednostek a po dodaniu wodoru objętość mieszaniny 150 jednostek; po eksplozyi pozostało 87 jednostek t. j. 63 jednostki zniknęły. $63 : 3 = 21$ wyobraża tlen zawarty w 100 objętościach powietrza.

Analizy powietrza, zbieranego w najrozmaitszych częściach świata, wykonane z największą starannością stwierdziły, że stosunek tlenu i azotu jest stały i niezależny od okolicy badania. Powietrze wzięte na zwrotniku posiada ten sam skład co i powietrze z pod bieguna, wzięte z najgłębszego szybu ten sam skład posiada, co i wzięte z wysokości 20000 stóp nad poziomem morza. Zawiera ono 20.9 do 21% tlenu. Gaz powstały z powietrza po skropleniu tlenu w postaci wody nie jest czystym azotem; zawiera on 1—2% innego gazu, zwanego argonem. Gaz ten posiada gęstość 19.8 i odznacza się niezdolnością tworzenia związków z innymi pierwiastkami. Pozostaje on po wchłonięciu azotu przez rozpalony magnez metaliczny (p. str. odp.).

Wagowy skład powietrza. Gdy znamy objętościowy skład powietrza i względne gęstości

składników, obliczyć możemy skład wagowy. Ważne znaczenie posiada oznaczenie tego drogą doświadczalną. W tym celu opróżniamy za pomocą pompy powietrznej duży balon szklany (fig. 21) zaopatrzony w kurek (a) i ważymy go; rurkę z twardego szkła (ab) napełniamy wiórkami miedzianymi, zamykamy z obu końców kurkami (r) i ważymy również. Rurkę tę ogrzewamy do czerwoności w podłużnym piecu ga-

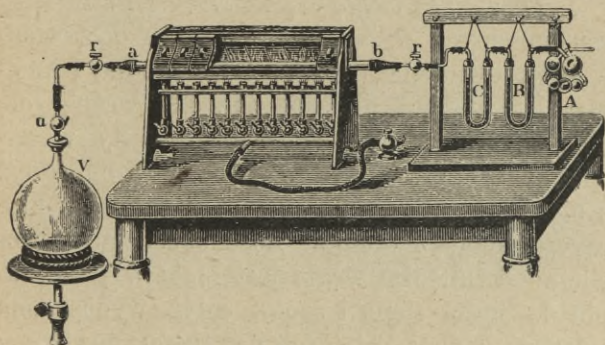


Fig. 21.

zowym lub węglowym i łączymy ją na jednym końcu z balonem, na drugim zaś z szeregiem rurek (A, B, C), napełnionych sodą żrącą i kwasem siarkowym w celu całkowitego uwolnienia przechodzącego przez nie powietrza od dwutlenku węgla i pary wodnej. Następnie otwieramy powolnie kurki i przepuszczamy przez oczyszczacz do rurki gorącej, gdzie zostaje oczyszczony całkowicie przez miedź metaliczną

rozgrzaną do czerwonego żaru, ulegającą utlenieniu, gdy azot przechodzi sam do balonu. Po skończeniu doświadczenia ważymy ponownie ostudzoną rurkę; przyrost na wadze wskazuje ilość tlenu, gdy przyrost na wadze balonu podaje azot. Wielka ilość dokonanych w ten sposób doświadczeń wskazuje, że powietrze zawiera w 100 częściach wagowych 23 części tlenu i 77 części azotu i argonu (p. str. 79—80).

Dwutlenek węgla w powietrzu. Prócz dwu wspomnianych wyżej gazów, powietrze zawiera w sobie dwutlenek węgla, parę wodną i amoniak. Stwierdziliśmy już (str. 23) ważną rolę jaką odgrywa dwutlenek węgla zawarty w powietrzu w zjawiskach wegetacji roślin, gdyż z niego właśnie otrzymują rośliny węgiel, z którego powstają i tkanki. Ilość obecnego w powietrzu dwutlenku węgla jest mała w porównaniu do ilości tlenu i azotu, gdyż wynosi ona zaledwie 3 do 4 objętości na 10000 powietrza: absolutna ilość gazu tego zawarta w atmosferze jest jednak nadzwyczaj duża (do 3000 bilionów kilogramów). Ilość dwutlenku węgla zawartego w suchym powietrzu może być oznaczoną zapomocą przepuszczenia znanej objętości zupełnie suchego powietrza przez zważone rurki zawierające sodę żrącą; wzrost na wadze rurek podaje wagę dwutlenku węgla zawartego w przepuszczonem powietrzu.

Fig. 22 wyobraża zestawienie aparatu. Na-

lewo stoi aspirator, który zapomocą wpuszczenia znacznej objętości wody z górnego naczynia do dolnego, wywołuje przejście odpowiedniej ilości powietrza przez rurki. Dwie najbliższe od aspiratora położone rurki zawierają pumeks zwilżony kwasem siarkowym i służą do całkowitego osuszenia powietrza przed przejściem do najbliższej rurki i kulek potasowych: rurka, poło-

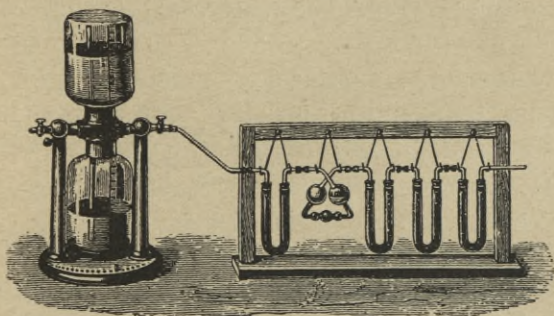


Fig. 22.

żona najbliższej od aspiratora zawiera kwas siarkowy i pumeks w celu usunięcia wilgoci z roztworu potasu w kulkach. Ilość dwutlenku węgla zawartego w powietrzu najrozmaitszych lokali i w różnych okolicznościach waha się znacznie od 2 do 10 i więcej objętości w 10.000 częściach powietrza. W domach i zamkniętych zamieszkałych lokalach, ilość dwutlenku węgla jest znacznie większą i wentylacja ma na celu zmniejszenie objętości tego gazu do możliwie

nizkiej cyfry. Inne metody służące do oznaczania dwutlenku węgla są opisane w większych dziełach.

Wilgoć w powietrzu. Para wodna, zawarta jest w powietrzu w ilościach zmiennych, zależnie od miejsca, czasu i od temperatury powietrza. Woda ulatnia się w przestrzeń napełnioną powietrzem, podobnie jak przechodzi ona do próżni w rurce barometrycznej (p. str. 46) aż do nasycenia parą wodną w ciśnieniu, odpowiadającym przeważającej temperaturze. Im wyższą jest temperatura powietrza, tem większe jest ciśnienie pary. Gdy ostudzimy powietrze nasycone wilgocią, woda osiada w postaci małych kuleczek i tworzy opary, mgłę i chmury. To spowodowuje padanie deszczu, śniegu i gradu. Gdy ciepłe i mocno naładowane wilgocią powietrze podnosi się do góry do wyższych i chłodniejszych sfer, lub gdy napotka prąd powietrzny o niskiej temperaturze, nie jest on w stanie zatrzymać dłużej tak wielkich ilości wilgoci i wielkie jej ilości przechodzą w stan cieczy i spadają w postaci deszczu, gdy temperatura leży powyżej punktu zamarzania, lub krystalizują się w płatki śnieżne, gdy temperatura leży poniżej punktu zamarzania. Grad powstaje przez zamarznięcie kropel deszczu w chwili przechodzenia przez warstwę powietrza, mającą mniej niż 0°. Ilość opadów deszczowych jest bardzo znaczna. 1 metr sześcienny nasycony

wilgocią w 25° C zawiera 22.5 gramów wody. Gdy obniżymy jego temperaturę do 0° C, jest on w stanie zatrzymać zaledwie 5,4 gr pary wodnej, a więc 17.1 gr wody osiadzie w postaci deszczu. Przedmioty, służące do oznaczania stopnia wilgoci w powietrzu noszą nazwę *hygrometrów*.

Osiadanie rosy spowodowywane jest przez szybkie ochładzanie się powierzchni ziemi przez promieniowanie po zachodzie słońca, przez następne ochłodzenie się powietrza w pobliżu ziemi do temperatury niższej, w której rozpoczyna się osiadanie wilgoci.

Ilość pary wodnej zawartej w powietrzu może być oznaczoną za pomocą aparatu, użytego do oznaczenia dwutlenku węgla, lecz wilgoć powinna zostać usunięta z powietrza przed dwutlenkiem węgla; przyrost na wadze rurek napełnionych pumeksem, zwilżonym kwasem siarkowym wskaże wagę pary wodnej. Wogóle powietrze zawierać może 50—70% pary wodnej do zupełnego nasycenia. O ile ilość pary wodnej leży poza wskazanymi granicami, powietrze staje się niemiło suche lub wilgotne.

Amoniak w powietrzu. Następujący ważny składnik powietrza to amoniak, który jest związkiem azotu i wodoru i obecny jest w niem we względnie małych ilościach (koło 1 części w 1.000.000 części powietrza). Przechodzi on do wody, spadającej w postaci deszczu, a stąd prze-

noszony jest do gruntu, w którym azot jego przechodzi do roślin.

Materye organiczne w powietrzu. Inne substancje spotykają się w atmosferze w bardzo nieznacznych ilościach; między niemi są i lotne materye organiczne i drobnoustroje lub bakterye. Spodziewamy obecność materyi organicznych w czasie przechodzenia świeżego powietrza z zamkniętych mieszkań. Specyalne metody bakteryologiczne uwidaczniają obecność drobnoustrojów. Nasza znajomość mikrobów powstałych w powietrzu wzrosła znacznie w ostatnich latach; jest rzeczą bardzo prawdopodobną, że spowodowują one najrozmaitsze choroby epidemiczne.

Ozon jest również obecny w świeżem powietrzu, lecz nieobecny w zamkniętych mieszkaniach i miastach, gdyż ulega rozkładowi pod wpływem materyj organicznych. Nie wiemy o ile powstaje on w przyrodzie, choć stwierdzono jego powstawanie w czasie wyładowywania elektryczności atmosferycznej.

Powietrze miast zawiera nieznaczne ilości dwutlenku siarki, pochodzącego z węgla kamiennego.

WYKŁAD VI.

Związki azotu i tlenu. Teorya atomistyczna.

Poznaliśmy pięć różnych związków chemicznych azotu z tlenem a mianowicie:

zawierające 28 cz. wag. N w stosunku do 16 c. w. O*)

1. Tlenek azotu	”	”	”	”	32	”
2. Dwutlenek azotu	”	”	”	”	28	”
3. Trójtlenek	”	”	”	”	48	”
4. Czterotlenek	”	”	”	”	64	”
5. Pięciotlenek	”	”	”	”	80	”

Widzimy, że tlen zawarty jest w tych związkach w stosunku 1, 2, 3, 4, 5 części do tej samej ilości azotu. Jest to pierwszy przykład charakteryzujący *prawo związków chemicznych w stosunku wielorakim*. 28 części wagowych azotu wraz z 16 częściami azotu tworzą 44 części tlenku azotu, a następujące związki zawierają proste wieloraki 16 części wagowych tlenu, a więc 2×16 , 3×16 , 4×16 lub 5×16 . Prawo to zostało odkryte przez Johna Daltona i jest wyrazem faktów stwierdzonych drogą doświadczalną.

Teorya atomistyczna Daltona. Wspomniane powyżej fakty dają się łatwo wytłómaczyć zapomocą słynnej teoryi atomistycznej Daltona, która ujęta była przezeń w następującą formę.

Materya składa się z maleńkich cząsteczek zwanych *atomami* (a—nie, temno—dziele)—niedziałkami. Atomy różnych pierwiastków mają nie jednakie lecz sobie tylko właściwe wagi, zwane *ciężarami atomowymi* pierwiastków. Atom tlenu jest 16 razy cięższy od atomu wodoru, któ-

*) W celu uproszczenia używamy liczby $1\frac{1}{4}$ zamiast 14,04.

ry jest najlżejszy z pierwiastków i przyjęty został za jednostkę. Waga atomu azotu ma się do wagi atomu tlenu jak 14 do 16. Chemiczny związek polega na połączeniu się atomów pojedynczych ze sobą w stosunku prostym lub wielorakim. Weźmy dla przykładu związki azotu i tlenu. Najprostszy z nich tlenek azotu składa się z jednego atomu azotu i jednego atomu tlenu i zawiera 16 części O i 14 części N, a więc NO; wyrażamy to zapomocą wzoru NO. Przez dodanie jednego atomu azotu do tlenku otrzymamy $\text{NNO} = \text{N}_2\text{O}$ czyli podtlenek azotu. Przez dodanie do tego ostatniego 2 atomów tlenu mieć będziemy $\text{NNOOO} = \text{N}_2\text{O}_3$ czyli trójtlenek azotu. Następny związek jest to $\text{NNOOOO} = \text{N}_2\text{O}_4$; $\text{NNOOOOO} = \text{N}_2\text{O}_5$ pięciotlenek azotu.

Nie jest nam znane połączenie dwu atomów azotu z dwoma atomami tlenu N_2O_2 .

Te szeregi związków wskazują różnice składu związków, powstałych z tych samych pierwiastków.

Przyjmując teorię Daltona uznajemy za *atom* najmniejszą niedzieloną pierwiastku, mogącą wejść w związek z innymi niedzielonymi. Najmniejsza część ciał prostych lub złożonych mogąca istnieć w stanie wolnym lub też mogąca brać udział w reakcyi chemicznej nosi nazwę cząsteczki. Może ona składać się i z pojedynczego atomu, lecz przeważnie jest to grupa ato-

mów, nie dzieląca się dalej zapomocą środków mechanicznych lecz podzielna drogą chemiczną.

Cząsteczka wody np. składa się z 2 atomów wodoru i jednego atomu tlenu. Pięciotlenek azotu zawiera w sobie 2 atomy azotu i 5 atomów tlenu. Waga cząsteczki stanowi sumę wag składających ją atomów. Cząsteczka wody, H_2O waży więc $1.008 + 1.008 + 16.00 = 18.016$. Waga atomowa pierwiastka nie daje się oznaczyć drogą analizy jego związków. Widzieliśmy, że analiza wody wskazała nam, że jedna część wodoru łączy się 8.00 częściami tlenu i daje w rezultacie wodę, gdy waga atomowa tlenu wynosi 16.00 ($= 2 \times 8.00$). Przyczyny tego i sposób oznaczania wagi atomowej podane zostaną następnie.

Objętości gazów reagujących.

Stwierdzono, że gazy łącząc się ze sobą, wiążą się zawsze w objętościach, które są w prostym do siebie stosunku. (Prawo Gay Lussac'a). 2 objętości wodoru łączą się zawsze z jedną objętością tlenu i dają wodę. Jedna objętość wodoru wiąże się z jedną objętością chloru i daje chlorowodor czyli kwas solny (p. str. odp).

Wskazuje to na obecność jednakich ilości cząsteczek w jednakich objętościach różnych gazów i ten fakt wywołał powstanie hipotezy, że równe objętości wszelkich gazów, czy to pierwiastków, czy też związków zawierają równe

ilości cząsteczek (Avogadro), o ile objętości zostaną zmierzone w jednakich warunkach temperatury i ciśnienia.

Poznaliśmy bardzo prostą metodę do oznaczania względnych ciężarów cząsteczkowych dwu gazów. Równe objętości gazów zawierają jednakie ilości cząsteczek, a więc chcąc otrzymać względne ciężary równych objętości dwu gazów, powinniśmy oznaczyć względne wagi jednakich ich objętości, czyli innemi słowy gęstość gazów. Wodór jako najlżejszy z gazów wzięty jest za jednostkę porównawczą i gęstość każdego innego gazu wyrażaną jest w stosunku do niego.

Cząsteczka wodoru zawiera 2 atomy. Wzór jej wyraża się przez H_2 , a ciężar cząsteczkowy przez 2. *Waga cząsteczkowa każdego gazu lub pary równa się jego gęstości (w stosunku do wodoru) \times 2.*

Podajemy spis niektórych gazów prostych i złożonych.

	Gęstość.	Ciężar cząsteczkowy.	Wzór.
Wodór	1	$1 \times 2 = 2$	H_2
Tlen	16	$16 \times 2 = 32$	O_2
Azot	14	$14 \times 2 = 28$	N_2
Para wodna	9	$9 \times 2 = 18$	H_2O
Kwas solny	18.28	$18.28 \times 2 = 36.56$	HCl
Tlenek azotu	15	$15 \times 2 = 30.$	NO
Dwutlenek węgla	22	$22 \times 2 = 44$	CO_2

Wzór substancji gazowej może służyć za dobry środek mnemoniczny do przypomnienia

gęstości gazu, stanowiącej połowę ciężaru cząsteczkowego. Z wzoru NO tlenku azotu wyprowadzić możemy względną gęstość tego gazu wynoszącą $\frac{14 + 16}{2} = 15$ *).

Metody doświadczalne, służące do oznaczania gęstości pary, są opisane poniżej.

Stosunek wagi gazów do ich objętości.

Inna metoda używana do obliczania zbliżonego stosunku wagi do objętości gazów jest następująca: Widzieliśmy, że litr wodoru w 0°C i w ciśnieniu 760 mm waży 0.0899 grama, łatwo więc jest nam obliczyć wagę cząsteczkową w gramach przez dzielenie $\frac{2}{0.0899} = 22.24$ litra.

W tych samych warunkach temperatury i ciśnienia, jak to widzieliśmy, równe ilości gazów zawierają równe ilości cząsteczek, o ile wodór przyjmiemy za jednostkę gęstości gazów i par, wyniknie, że waga cząsteczkowa (wyrażona w gramach) każdego pierwiastka w formie gazu lub jego związków, zajmie 22.24 litra w normalnych warunkach temperatury i ciśnienia, a więc:

*) Otrzymane w ten sposób liczby są tylko zbliżone do rzeczywistości, gdyż istnieją uchylenia od praw Boyle'a i Charles'a. p. uwaga na str. 45.

	ważą	grama
22.24 litry tlenu, O_2	$2 \times 16.00 =$	32.00
„ „ „ azotu, N_2	$2 \times 14.04 =$	28.08
„ „ „ kwasu sol., HCl	$1.008 + 35.45 =$	36.458
„ „ „ dwutl. węgla, CO_2	$12.00 + 32.00 =$	44.00
„ „ „ amoniaku, NH_3	$14.04 + 3.024 =$	17.064

Przy zwykłych obliczeniach używamy zbliżone wagi atomowe 16,14, 35.5, 12 i t. d. i uproszczoną liczbę 22.2 litra, jak to zrobiliśmy na stronie poprzedniej.

Ścisła waga absolutna każdej danej objętości np. 1 litra gazu da się oznaczyć przez doświadczenie lub też rachubę na podstawie gęstości gazu w porównaniu z wodorem, gdy pamiętać będziemy, że 1 litr wodoru w normalnej temperaturze i normalnem ciśnieniu ($0^\circ C$ i 760 mm) waży 0.0899 grama.

W tym wypadku gęstość gazu oznaczamy przez doświadczenie. Damy parę przykładów:

	waży	grama
1 litr tlenu	$16.00 \times 0.0899 =$	1.4384
1 „ azotu	$14.00 \times 0.0899 =$	1.2584
1 „ dwutl. węgla	$22.00 \times 0.0899 =$	1.9775
1 „ tlenku azotu	$15.00 \times 0.0899 =$	1.3485
1 „ kwasu solnego	$18.28 \times 0.0899 =$	1.7444

Tlenki azotu.

Tlen i azot nie łatwo wiążą się ze sobą; da się to jednak osiągnąć w pewnych wa-

runkach. Gdy przepuszczać będziemy szeregi iskier elektrycznych przez naczynie szklane, napełnione suchym powietrzem, zauważymy powstanie pary zabarwionej na brązowo o specyficznym ostrym zapachu. Są to trójtlenki i czterotlenki azotu, które powstały z azotu i tlenu powietrza. Fig. 23 wyobraża aparat używany w tym celu. Kolba szklana, zaopatrzona w dwa

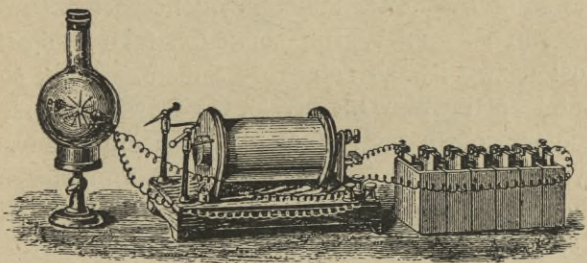


Fig. 23.

druty metaliczne napełniona jest powietrzem. Między końcami drutów przepuszczamy iskry elektryczne od stojącej obok cewki indukcyjnej. Po kilku minutach przebiegu iskier część azotu i tlenu połączy się ze sobą i powstanie gaz czerwono-brunatny, który da się łatwo uwidocznić przez umieszczenie arkusza białego papieru za kolbą. Te gazy brunatne są w stanie podobnie jak ozon, wydzielić z jodku potasu jod, gdy i papier nasycony roztworem tej

soli i krochmalu przybiera niebieską barwę po zanurzeniu w kolbie, przez którą przechodziły iskry elektryczne *). Otrzymywanie tlenków azotu z powietrza za pomocą wyładowań elektrycznych zajmuje obecnie umysły uczonych świata całego przez wzgląd na ich doniosłość kulturalną. Rodacy nasi pp. Mościcki, Sulikowski i Kowalski nie małe zasługi położyli na tem polu. Gdybyśmy w balonie umieścili wodzian potasu powstała by nowa substancja nosząca nazwę azotanu potasu. Ważna pochodna tego związku nosi nazwę kwasu solnego. Substancja ta powstaje pod wpływem błyskawic i spada na ziemię w wodzie deszczowej. Kwas azotowy może być uważany za źródło wszystkich innych pochodnych; rozpatrzmy więc naprzód własności i sposób otrzymywania tego związku.

Kwas azotowy, HNO_3 .

Waga cząsteczkowa 63,048. Saletra lub azotan potasu powstaje przeważnie przez stopniowe utlenianie azotowych substancyj organicznych w obecności potasowców. Wody wiosenne, a szczególnie wody gruntowne miejskie zawierają często azotany w roztworze. Zawarte w ziemi rozłożone materje organiczne utleniają je i przestaczają w azotany. Z tego powodu woda za-

*) Odróżnić możemy ozon od tlenków azotu, jak to zostało opisane na str. 29).

wierająca azotany niezdatną jest do picia. Azotan potasu KNO_3 (zwany zwykle saletrą) znajduje się w ziemi w niektórych miejscowościach jako inkrustacja. Zjawisko to spostrzegane jest w Indyach. Azotan sodu, NaNO_3 , czyli saletra Chilijska, spotykany jest w słynnych ogrodach Chili i Peru. Kwas azotowy jest otrzymywany

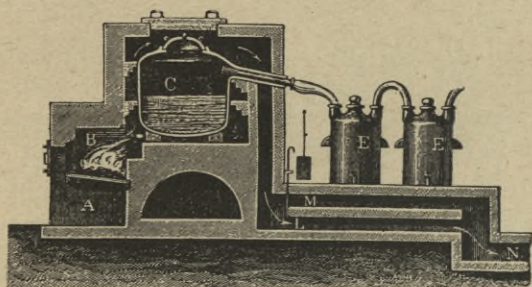
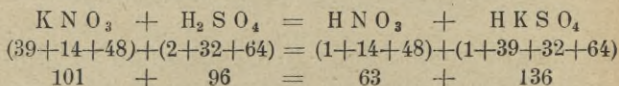


Fig. 24 wyobraża przyrząd służący do fabrycznego otrzymywania kwasu azotowego: A, B — palenisko; C — retorta; E, E — odbieralniki; M, L, N, kanały kominowe.

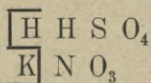
przez ogrzewanie saletry KNO_3 lub saletry Chilijskiej NaNO_3 z kwasem siarkowym H_2SO_4 . Powstaje kwas azotowy HNO_3 i kwaśny siarczan potasu lub sodu NaHSO_4 lub KHSO_4 . Fig. 24. Ten rozkład służyć może za przykład wielkiej ilości chemicznych zmian nazwanych *rozkładami podwójnymi*. Są to rozkłady, polegające na wymianie dwu pierwiastków, lub też grup pierwiastków. W danym wypadku jeden atom wodoru

i kwasu siarkowego zmienia miejsce z jednym atomem lub jego równoważnikiem potasu lub sodu w saetrze. Te podwójne rozkłady wyrazić się dają w postaci równań, jedna część których wyobraża ugrupowanie i względne wagi pierwiastków *przed* nową kombinacją, gdy druga połowa wyobraża ugrupowanie i odpowiednie wagi tych samych pierwiastków *po* zmianie chemicznej.

$\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HNO}_3 + \text{KHSO}_4$, czyli saetra i kwas siarkowy dają kwas azotowy i kwaśny siarczan potasu. Względne wagi pierwiastków i związków, wchodzących w reakcyę stwierdzić możemy z łatwością, gdy przypomnimy sobie, że każdy wzór wyobraża nietylko naturę pierwiastku lecz i względną wagę, w jakiej wchodzić on może w związek. Liczby wyrażone przez równanie powyższe są następujące (w celu uproszczenia wyrażamy je w całościach):



Wyrazimy jaśniej podwójny rozkład, jakiemu ulegają substancye zapomocą linii łamanej, uzmysławiającej wymianę wodoru na potas.



lub zapomocą linii prostej:
$$\begin{array}{c|c} \text{H} & \text{HSO}_4 \\ \text{NO}_3 & \text{K} \end{array}$$

Znaczy to, że, gdy potrzebne są nam 63 części wagowe kwasu azotowego, ogrzać musimy 101 część saletry z 98 częściami kwasu siarkowego w zamkniętej retorcie zapomocą palnika Bunzena jak to wyobraża fig. 25. Pow-

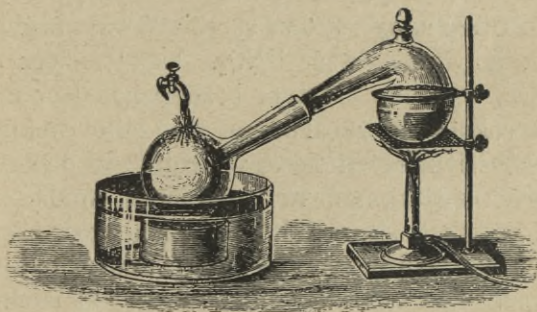
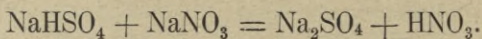


Fig. 25.

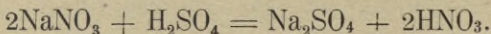
stały kwas azotowy destyluje się i może zostać zebrany w kolbie chłodzonej wodą.

Przy produkcyi na wielką skalę dokonywamy operacyi tej w żelaznych retortach i zbieramy destylujący się kwas azotowy w butlach glinianych odpornych na działanie kwasu. W tym wypadku zużywa się tylko połowa kwasu siarkowego, odpowiadająca powyższemu równaniu, gdyż w wyższej temperaturze, jaką osiąga się w tym procesie, kwaśny siarczan sodu powsta-

jący pierwotnie działa na nowe ilości saletry chilijskiej zgodnie z równaniem;



Dwa te równania, wyobrażające obie reakcje, dadzą się wyrazić przez jedno:

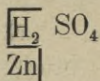


Otrzymany w ten sposób kwas azotowy wyrażamy przez wzór HNO_3 . Jest to ciecz dyumiąca, w stanie czystym bezbarwna, lecz zwykle cokolwiek zabarwiona na żółto wskutek obecności niższych tlenków azotu. W dawnych czasach nosiła ona nazwę aqua fortis (woda mocna), wskutek silnego działania żrącego. Ciężar właściwy wynosi 1.51 w 18°C . Kwas ten nie ma stałego punktu wrzenia, gdyż ulega stopniowemu rozkładowi w czasie gotowania się i staje się słabszy. Zmieszany z wodą i destylowany w zwykłym ciśnieniu atmosferycznym pozostały kwas osiąga nareszcie skład stały i wrze stale w $120^\circ.5$. Zawiera on wtedy 68% HNO_3 i ma ciężar właściwy 1.414. Gdy zmieszamy go z mniejszą ilością wody, mocniejszy kwas predestylowuje się najprzód, gdy zmieszamy z większą ilością wody najpierw destyluje się słabszy kwas dopóki nie pozostanie kwas o wspomnianym powyżej składzie. Kwas azotowy zawiera 76% tlenu, część którego uchodzi z łatwością; działa on więc jako silny utleniacz. Widzieć to mo-

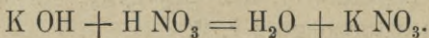
żemy, gdy nieznaczną ilość miedzi metalicznej umieścimy do tego płynu i rozcieńczymy go nieznaczną ilością wody. Czerwone gazy wydzielają się niezwłocznie i metal ulega utlenieniu. Z tego samego powodu kwas azotowy biele roztwór indyga, utleniając i częściowo rozkładając barwnik. Reakcyja ta i powstawanie czerwono brunatnych gazów jest środkiem służącym do wykrycia obecności kwasu azotowego. Jedną z najdelikatniejszych reakcyj służących do wykrycia tego kwasu polega na dodaniu równej ilości gęstego kwasu siarkowego do badanego płynu, starannem ostudzeniu tej mieszaniny i ostrożnem dolaniu na jej powierzchnię roztworu siarczanu żelazawego FeSO_4 : o ile obecny jest kwas azotowy, ciemnobrunatny pierścień wystąpi na granicy zetknięcia się dwu płynów. Kwas azotowy tworzy z metalami liczną klasę związków zwanych azotanami: wszystkie one prawie są rozpuszczalne w wodzie; wiele z nich znajduje szerokie zastosowanie w technice do najrozmaitszych celów. Zostaną one opisane przy każdym z poszczególnych metalów. Kwas azotowy znajduje zastosowanie w fabrykacyi bawełny strzelniczej, nitrogliceryny, barwników, jedwabiu sztucznego i t. d.

Kwasy, zasady i sole. Kwas azotowy jest to pierwszy związek, jaki poznaliśmy z szeregu ważnych związków, zwanych kwasami. Większość kwasów rozpuszcza się w wodzie; mają

one smak kwaśny i barwią niebieski roztwór lakmusu na czerwono. Wszystkie kwasy zawierają wodór, złączony z jednym pierwiastkiem lub też grupę pierwiastków, która jednak zawiera przeważnie tlen. W tym ostatnim wypadku noszą one nazwę kwasów *tlenowych*. Gdy wodór zawarty w kwasie zastąpiony zostanie przez metal, np. gdy kwas siarkowy działa na cynk, znika charakter kwasowy substancji i powstaje *sól* nosząca nazwę siarczanu cynku.

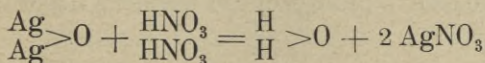


Sole powstają przez działanie pewnych wodorotlenków na kwasy. Gdy do roztworu wodzianu potasu powstałego przez działanie potasu metalicznego na wodę dodamy kwasu azotowego, własności alkaliczne wodzianu potasu podobnie jak kwaśne kwasu azotowego znikną do pewnego stopnia; roztwór stanie się *obojętny*; nie zmienia barwy ani czerwonego ani niebieskiego roztworu lakmusu i powstaje sól zwana azotanem potasu, w roztworze wodnym według wzoru:



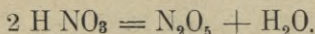
Rozpuszczalne wodziany noszą nazwę *alkaliów* i posiadają zdolność barwienia czerwonego roztworu lakmusu na niebiesko. W ten sam sposób działają i inne wodziany. Noszą one

nazwę *zasad* i wytwarzają sole. Tlenek srebra rozpuszcza się w kwasie azotowym i zobojętnia charakter kwasu, tworząc rozpuszczalny azotan srebra:

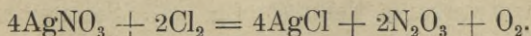


Pięciotlenek azotu lub bezwodnik azotowy.

Wzór $\text{N}_2 \text{O}_5$ lub $\left. \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right\} \text{O}$. Ten tlenek azotu może być otrzymany wprost z czystego kwasu azotowego przez ostrożne dodawanie go do pięciotlenku fosforu, który odciąga jedną cząsteczkę wody od dwu cząsteczek kwasu azotowego wedle wzoru:



Inna metoda otrzymywania tej substancji polega na przepuszczaniu suchego chloru przez roztwór azotanu srebra; powstaje chlorek srebra, tlen uchodzi i wydziela się biała krystaliczna substancja, scharakteryzowana drogą analityczną jako pięciotlenek azotu. Reakcję wyobrazić możemy za pomocą wzoru:



Pięciotlenek azotu topnieje w $+30^\circ$ i wrze w $+45^\circ$; rozkłada się on z łatwością i łączy się

z wielką energią z wodą, tworząc kwas azotowy.

Wszystkie inne tlenki azotu mogą być otrzymane z kwasu azotowego przez usuwanie zeń wodoru i mniejszej lub większej ilości tlenu.

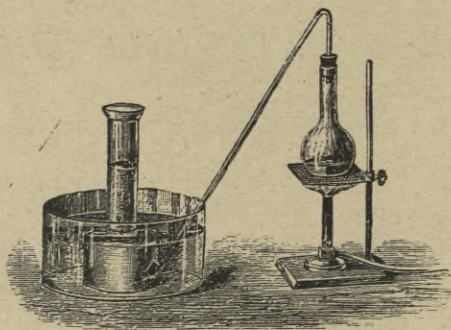


Fig. 26.

WYKŁAD VII.

Jednotlenek azotu, lub podtlenek azotu N_2O .

Gęstość 22.04. Waga cząsteczkowa 44.08; jest on otrzymywany przez ogrzewanie azotanu amonu, NH_4NO_3 w kolbie, jaka używaną była do wytwarzania tlenu (p. fig. 26). Sól rozkłada się w czasie ogrzewania w następujący sposób:

$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$, — czyli azotan amonu rozkłada się na podtlenek azotu i wodę.

Podtlenek azotu jest to gaz bez barwy i zapachu posiadający słodkawy smak; jest on cokolwiek rozpuszczalny w zimnej wodzie; jedna jej objętość rozpuszcza w 0° C — 1.305 objętości tego gazu, gdy 1 objętość wody w 24° rozpuszcza 0.608 objętości. Podtlenek azotu skrapla się pod działaniem wysokiego ciśnienia i niskiej temperatury. Poddany ciśnieniu prawie 30 atmosfer w 0° , lub oziębiony do -88° C w zwykłym ciśnieniu jest to płyn bezbarwny. (Innymi słowy prężność pary podtlenku azotu wynosi 1 atmosferę w -88° C i 30 atmosfer w 0° C). Ciecz ta ostudzona poniżej -115° C zestala się i tworzy przejrzystą masę. Szybkie wyparowywanie tej cieczy w próżni obniża temperaturę do -140° C. Żarząca się drzazga zanurzona do podtlenku azotu poczyna się palić żywszym płomieniem niż w powietrzu, a fosfor, paląc się w tym gazie wydziela prawie tyle światła co i w czystym tlenie; słaby płomyk siarki gaśnie wprawdzie w tym gazie, lecz silny płomień pali się silnym płomieniem. Zależy to od konieczności rozkładu gazu tego na 1 objętość azotu i pół objętości tlenu, który to rozkład umożliwi palenie się zanurzonych weń ciał. Wywołanie tego rozkładu wymaga dość wysokiej temperatury; — w rezultacie powstają te same produkty spalania jakie mamy w czasie spalania w powietrzu.

Wdychany przez pewien czas podtlenek

azotu spowodowuje znieczulenie i znajduje szerokie zastosowanie przy operacjach dentystycznych. Zmieszany z powietrzem działa on odurzająco i rozweselająco i ztąd nosi nazwę gazu rozweselającego. Skład podtlenku azotu bywa oznaczany w następujący sposób (p. ryc. 27).

Rurka zagięta napełnioną zostaje suchym gazem ponad rtęcią do pewnego znaku; do zagiętej części wprowadzamy uprzednio mały ka-



Fig. 27.

walek sodu metalicznego i ogrzewamy go zapomocą lampki. Otwarty koniec rurki zatykamy w celu uniknięcia straty gazu wskutek rozszerzenia spowodowanego przez spalenie.

Sód pali się w gazie, łączy się z tlenem i tworzy tlenek sodu, azot zaś pozostaje w rurce. Po usunięciu zamknięcia i ostudzeniu zauważymy że objętość azotu jest taka sama jak znajdującego się tam poprzednio podtlenku azotu. Wiemy na podstawie doświadczeń, że gęstość tego gazu wynosi 22.04 i że 22.2 litry gazu tego ważą 43.76 grama; gdy odejmiemy

od tej wagi wagę równej objętości azotu (28.04 gr), otrzymamy wagę tlenu (16.00 gr) zawartego w 22.2 litrach podtlenku azotu. Ponieważ ta waga tlenu zajmuje 11.1 litra, widzimy, że dwie objętości podtlenku azotu składają się z dwu objętości azotu i jednej objętości tlenu. Waga cząsteczkowa gazu, 44.08, zawiera 28.08

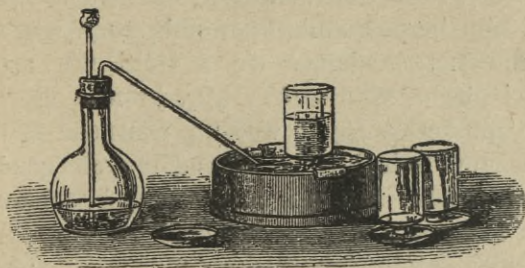


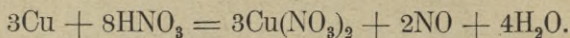
Fig. 28.

części azotu i 16.00 cz. tlenu, a więc wzór jego wyraża się przez N_2O . Ciężar właściwy podtlenku azotu (powietrze = 1) wynosi 1.527, a 1000 cm^3 w 0° C i 760 mm, waży 1.672 gr.

Tlenek azotu, NO .

Gęstość 15.02, ciężar cząsteczkowy 30.04. Jest to gaz bezbarwny, otrzymywany przez działanie kwasu azotowego na okrawki miedzi. Apa-

rat służący do otrzymywania tego gazu i zbierania go nad wodą wyobraża fig. 28).



Miedź i kwas azotowy dają azotan miedzi, tlenek azotu i wodę.

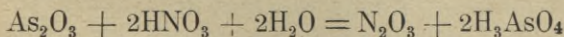
Tlenek azotu ostudzony do -11° w ciśnieniu 104 atmosfer skrapla się w ciecz, która wre w -156° . Gaz ten zmieszany z tlenem łączy się z nim bezpośrednio; powstają gazy czerwono-brunatne, składające się z trójtlenku azotu N_2O_3 i pięciotlenku azotu N_2O_5 , które z łatwością rozpuszczają się w wodzie; własność ta daje możliwość odróżnienia ich od innych gazów. Tlenek azotu zawiera połowę swej objętości tlenu i stosunkowo więcej tlenu na wagę niż podtlenek azotu; nie podtrzymuje on palenia, gdyż potrzebna jest dość wysoka temperatura do jego rozkładu. Fosfor zapalony w znacznej ilości, gaśnie po zanurzeniu do tlenku azotu.

Skład tego gazu może być oznaczony według metody opisanej poprzednio na str. 105. Jedną objętość tlenku azotu zawiera pół objętości azotu; ponieważ gęstość gazu wynosi 15.02, a 22.2 litry tego gazu ważą 30.04 grama, waga zawartego w tej objętości tlenu wynosi $30.04 - 14.04 = 16.00$; czyli dwie objętości tlenku azotu składają się z jednej objętości azotu i jednej objętości tlenu. Waga cząsteczkowa gazu 30.04 (t. j. podwójna gęstość) zawiera 14.04 cz. azotu i 16.00 cz. tlenu; a więc wzór jest NO.

Ciężar właściwy tlenku azotu (powietrze=1) wynosi 1.038, a 1000 cm³ tego gazu w 0° C i 760 mm waży 1.343 grama.

Trójtlenek azotu N₂O₃.

Substancja ta jest dość nietrwała, lecz powstaje w znacznych ilościach gdy cztery objętości tlenku azotu zmieszamy z jedną objętością tlenu; powstają wtedy czerwone gazy. Gdy ostudzimy tę mieszaninę do —18° C skropli się ona w płyn o barwie indyga. Czysty trójtlenek powstaje w czasie przechodzenia iskier elektrycznych przez ciekłe powietrze; jest to ciało stałe jasno-niebieskie, topniejące w —111° C i rozkładające się stopniowo nawet w tej temperaturze. Czerwone gazy powstają również w czasie działania umiarkowanie zgęszczonego kwasu azotowego na trójtlenek arsenu, wskutek czego powstaje kwas arsenowy:

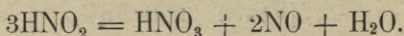


Trójtlenek arsenu, kwas azotowy i woda dają trójtlenek azotu i kwas arsenowy. Produkt ten zawiera niewielkie ilości trójtlenku azotu i składa się głównie z mieszaniny tlenku azotu i nadtlenu azotu.

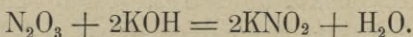
Kwas azotawy HNO₂.

Trójtlenek azotu rozpuszcza się w wodzie z lodem i tworzy płyn niebieski zawierający

kwaz azotawy, HNO_2 w roztworze. Związek ten jest dość niestały i rozkłada się podczas ogrzewania wody na kwas azotowy i tlenek azotu podług równania:



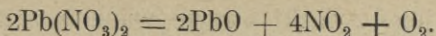
Sole utworzone przez kwas azotawy nie rozkładają się jednak z taką łatwością; azotyn potasu KNO_2 otrzymywany jest przez silne ogrzewanie azotanu potasu KNO_3 , który traci jeden atom tlenu. Ta sama sól powstaje, gdy trójtlenek azotu przepuszczony zostanie przez roztwór żrącego potasu podług wzoru:



Trójtlenek azotu tak się ma do azotynów jak pięciotlenek do azotanów. Zauważyć należy że *kwaz azotowy* tworzy sole zwane *azotanami*, kwas zaś azotawy—sole, zwane *azotynami*.

Nadtlenek azotu NO_2 .

Gęstość 23.02, ciężar cząsteczkowy 46.04. Substancya ta tworzy znaczną część czerwono-brunatnych dymów, powstających w chwili, gdy tlenek azotu NO uchodzi w powietrze. Najłatwiej wprowadzić da się on otrzymać przez ogrzewanie azotanu ołowiu w retorcie z twardego szkła. Powstają wtedy: tlenek ołowiu, tlen i nadrtlenek azotu wskutek rozkładu azotanu według wzoru:



Nadtlenek azotu NO_2 zestala się w -9° w długie pryzmy; topniejąc, staje się on cieczą żółtą, wracając w 22°C . W temperaturze niższej posiada on prawdopodobnie wzór N_2O_4 lecz w wyższej gęstość jego pary wynosi 23.02, a wzór musi być NO_2 , gdyż cząsteczki N_2O_4 rozszczepiły się lub zdysocjowały na dwie o wzorze NO_2 .

Azot i wodór.

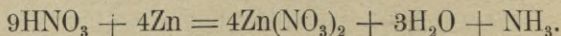
Amoniak NH_3 .

Gęstość 8.53, ciężar cząsteczkowy 17.06.

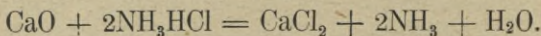
Azot i wodór tworzą trzy związki. Najważniejszym z nich jest amoniak. Substancja ta jest otrzymywana głównie przez rozkład materii zwierzęcych lub roślinnych, zawierających azot i wodór i powstaje stopniowo w zwykłej temperaturze lub też szybko pod działaniem ciepła. W czasie ogrzewania rogów, kopyt i węgla kamiennego powstaje również amoniak. Jest to substancja znana powszechnie. Nazwa ta pochodzi z dawnych czasów, gdy arabowie libijscy otrzymali poraz pierwszy związek zawierający amoniak z nawozu wielbłądów w pobliżu świątyni Jowisza Ammona. Guano, wysuszony pomiot ptaków morskich i mocz zwierzęcy zawierają również znaczne ilości amoniaku. Amo-

niak i jego związki otrzymywane są w wielkich ilościach z roztworów amoniakowych zakładów; węgiel zawiera koło 2^o/_o azotu, który w czasie ogrzewania w zamkniętych naczyniach uchodzi w znacznej ilości jako związek z wodorem w postaci amoniaku. Ten płyn amoniakalny ulega destylacyi z wapnem. Amoniak zostaje wpuszczany do kwasu solnego; płyn ulega odparowaniu, a pozostająca po tej operacyi masa jest salmiakiem handlowym.

Amoniak powstawać może również pod działaniem wodoru w stanie powstawania (in statu nascendi) na rozcieńczony kwas azotowy. Gdy kwas ten zetknie się z cynkiem metalicznym lub żelazem, powstanie amoniak wedle wzoru:



Amoniak w postaci gazu może być najdogodniej otrzymany przez ogrzewanie w kolbie szklanej jednej części wagowej salmiaku czyli chlorku amonu, NH_4Cl z nadmiarem lub dwoma częściami wagowymi sproszkowanego niegaszonego wapna. Zachodzący tu rozkład wyrazić się da zapomocą następującego równania:



Wapno niegaszone i salmiak dają chlorek wapnia, amoniak i wodę.

Gaz amoniaku nie ma barwy, posiada nadzwyczaj ostry zapach charakterystyczny, ułatwiający poznanie go. Jest on lżejszy od powietrza; jego ciężar właściwy w stosunku do powietrza wynosi 0,59; powinien on być zbierany do naczyń odwróconych dnem do góry, co wyobraża fig. 29. Cylinder napełniony wapnem niegaszonym umie-

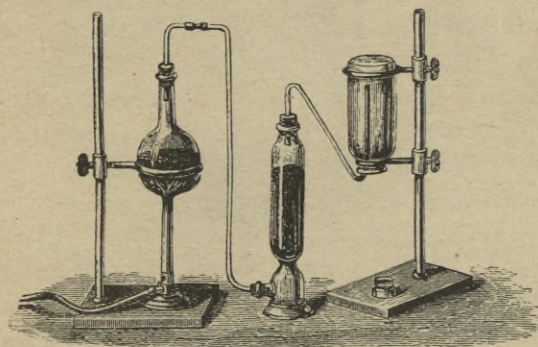


Fig. 29.

szczony jest tu między kolbą i naczyniem, służącym do zbierania, w celu dokładniejszego osuszenia amoniaku. Prostszy aparat wyobraża fig. 30. Warstwa sproszkowanego wapna niegaszonego umieszczona jest w górnej części kolby i służy do osuszania gazu. Amoniak może więc być zbierany ponad rtęcią, nie zaś ponad wodą, gdyż rozpuszcza się on z nadzwyczajną łatwością w tym płynie. Jeden gram wody w 0° C pochłania 0.875 grama czyli 1148

objętości amoniaku w ciśnieniu 760 mm. W 20° C ta sama ilość wody pochłania 0.526 gramów, czyli 741,24 objętości w tem samym ciśnieniu. Roztwór amoniaku gazowego w wodzie zwany powszechnie *liquor ammoniae* posiada ciężar właś-

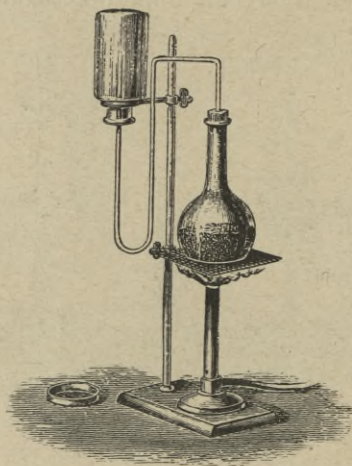
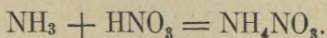


Fig. 30.

ciwy koło 0.880. Amoniak w postaci gazu zarówno jak i wodny jego roztwór posiada silną reakcyę alkaliczną; barwniki roślinne przeistacza w niebieskie; łączy się on z najmocniejszymi kwasami, tworząc związki noszące nazwę soli amonowych. Ztąd pochodzi nazwa amoniaku, jako lotnego alkali.

Działanie amoniaku gazowego na kwas azotowy da się wyrazić przez wzór:



Amoniak nie pali się w powietrzu, lecz zmieszany z tlenem pali się żółtym płomieniem.

Pod ciśnieniem siedmiu atmosfer z zwykłej temperaturze powietrza (koło 15° C) amoniak zgęszcza się w ciecz bezbarwną, wracając w — 33° C. Ciecz ta po ostudzeniu poniżej — 75° zamarza w przejrzystą masę. Eleganckie zastosowanie zasady ciepła ukrytego pary zrobione zostało przez użycie amoniaku do wytwarzania lodu. Amoniak zostaje skraplany przez ciśnienie; plyn ten przepuszczamy do naczyń o niskiem ciśnieniu, gdzie raptownie wyparuje on. Ciepło zostaje wchłonięte i celki ochładzają się do niskiej temperatury. Celki umieszczone bywają w nasyconej soli, która ochładza się poniżej zera i służy do ostudzania naczyń zawierających wodę, która zamarza (p. fig. 19).

Skład amoniaku może być oznaczony przez przepuszczanie tego gazu przez rurę ogrzaną do czerwoności, lub szeregu iskier elektrycznych; rozkłada się on na azot i wodór, które zajmą wtedy dwa razy większą przestrzeń niż użyty amoniak. Znajdują się tu 3 objętości wodoru i jedna azotu. Stwierdzić to można przez wywołanie eksplozyi mieszaniny gazów z $\frac{3}{8}$ ich objętości tlenu. Cała ilość wodoru po-

łączy się wtedy z tlenem i da wodę, azot czysty pozostanie. Wzorem tego gazu jest NH_3 . Sposób wykazania obecności wodoru polega na zapaleniu gazów uchodzących z ogrzanej do czerwoności rurki, przez którą przepuszczamy gaz amoniaku. Wodór wydziela się i spalając się daje wodę. Czysty azot otrzymać można przez przepuszczanie amoniaku ponad rozżarzoną do czerwoności tlenkiem miedzi; powstaje wtedy woda a pozostający azot może zostać zebrany zapomocą wanny pneumatycznej.

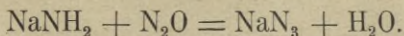
Sole amoniaku opisane zostaną następnie razem z solami sodu i potasu.

Do 1887 roku amoniak był jedynym znanym związkiem azotu i wodoru; od tego czasu odkryto jeszcze dwa inne: oba są produktami związków zawierających węgiel i azot.

Hydracyna lub dwuamid; otrzymać ją można pośrednio z tiocyjanianu amonu NH_4CNS . Łączy się ona z kwasem siarkowym tworząc siarczan hydracyny. Hydracyna wolna, jest to ciało stałe krystaliczne, łączące się z wielką energią z wodą i tworzące wodzian hydracyny $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Przygotowujemy ją przez gotowanie siarczanu z roztworem sody żrącej; otrzymujemy płyn oleisty, przelamujący światło o punkcie wrzenia $118^{\circ}5$ C. Działa on nadzwyczaj energicznie, może nadgryzać nawet szkło. Zestala się on w niskiej temperaturze. Ciężar właściwy w 21° wynosi 1.03. Posiada on własność osa-

dziania pewnych metali z roztworów soli. Hydracyna łączy się z wielką ilością kwasów, tworząc szeregi soli.

Kwas trójazotowo-wodorowy, HN_3 . Związek ten powstaje przy ogrzewaniu amidku sodu (otrzymywanego przez działanie amoniaku na sól metaliczny) w strumieniu podtlenku azotu:



Sól sodową rozpuszczamy w wodzie, rozkładamy rozcieńczonym kwasem siarkowym i destylujemy roztwór. Jest to płyn bezbarwny bardzo ruchliwy, wrący w 37° o bardzo ostrym nieprzyjemnym smaku. Jest to związek bardzo nietrwały, rozkładający się często z silnym wybuchem. Miesza się on z wodą i alkoholem we wszelkich stosunkach, działa na zasady, tworząc sole w ten sam sposób jak to czyni kwas solny (str. odp.). Z wodzianem sodu tworzy on sól sodową NaN_3 , a z amoniakiem sól amonu NH_4N_3 , czyli N_4H_4 . Sole te wybuchają z wielką łatwością.

WYKŁAD VIII.

Węgiel C, 12.00.

Węgiel jest to pierwszy stały pierwiastek, rozpatrywany przez nas. Nie jest on znany

w stanie ciekłym lub gazowym. Węgiel odznacza się tem, że znane są trzy różne postacie nie mające ze sobą nic wspólnego we własnościach fizycznych i wyglądzie pomimo to, że chemicznie są identyczne. Trzy te formy *allotropowe* są to: 1) dyament, 2) grafit, 3) sadze; ciała te różnią się twardością, barwą, ciężarem właściwym i t. d., lecz wszystkie po spaleniu w powietrzu lub tlenie wydzielają tę samą ilość tej samej substancyi, a mianowicie dwutlenku węgla. 12.00 części wagowych każdej z tych odmian węgla daje 44.00 części wagowe dwutlenku węgla. Węgiel jest pierwiastkiem charakteryzującym życie roślinne i zwierzęce; każda istota organiczna i organizowana od najprostszej do najwięcej skomplikowanej zawiera węgiel. Gdyby nie było węgla na ziemi, nie istniały by ani rośliny, ani zwierzęta. Prócz węgla spotykanego w stanie wolnym i związanego z wodorem i tlenem w postaci ciał, roślin i zwierząt, istnieje on w związku z tlenem jako dwutlenek węgla w powietrzu, z wapniem i tlenem jako węglan wapnia w glinie, w wapieniach, marmurze, koralach, skorupach mięczaków i t. d. Już wspominaliśmy fakt, że rośliny wystawione na działanie promieni słonecznych są zdolne rozkładać dwutlenek węgla z powietrza, uwalniać tlen i zużywać węgiel na odbudowę swych komórek; wszystkie zwierzęta, żyjące pośrednio lub bezpośrednio roślinami, pochłaniają tlen i wydzie-

lają dwutlenek węgla. Promienie słoneczne przez pośrednictwo roślin działają odtleniająco na węgiel, zwierzęta zaś utleniająco. Pamiętać jednak należy że ten rozkład dwutlenku węgla jest dla roślin procesem odżywczym a nie oddechowym. Węgiel łączy się bezpośrednio nie tylko z tlenem, lecz i z wodorem i tworzy związek zwany acetylenem C_2H_2 . Z tlenem, wodorem i azotem węgiel tworzy szeregi mniej lub więcej złożonych związków w znacznie większych ilościach niż szeregi związków wszelkich innych pierwiastków. Własności większości tych związków w stosunku do ich złożoności zostaną rozpatrzone w specjalnym dziale, noszącym nazwę chemii organicznej. Dogodniej będzie odłożyć to na później, a tymczasem rozpatrzeć niektóre własności węgla. Niektóre prostsze związki rozpatrzemy obecnie w dziale nieorganicznym.

Dyament poraz pierwszy został zcharakteryzowany jako węgiel przez Lavoisiera w 1775—6 r. przez spalenie w tlenie i zebranie powstałego dwutlenku węgla. Spotyka się on w postaci kryształicznej w niektórych skałach osadowych w Indiach (Golkonda), na Borneo, w Kaplandzie i Brazylii. Dyament występuje w postaci kryształów układu regularnego fig. 31 (patrz str. odp. o krystalografii). Ciężar właściwy dyamentu waha się od 3.5—3.6; jest to najtrwalsze ze znanych ciał; oszlifowany posiada on połysk brylantu i wysoką siłę załamywania promieni. Prócz użytku jako

drogi kamień służy on do krajania szkła i świdrowania skał (w specjalnych odmianach nieprzezroczystych). Dyamenty mikroskopowych rozmiarów otrzymywane były przez rozpuszczanie węgla w stopionem żelazie i studzenie go pod wielkiem ciśnieniem.



Fig. 31.

Grafit krystalizuje się w sześciobocznych płytkach, nie mających związku z formą kryształiczną dyamentu. Grafit występuje w najstarszych formacjach osadowych i w skałach granitowych pierwotnych. Znajdowany jest w Borrowdale w Cumlerbandzie i w wielkich ilościach w Ameryce Półn., na Syberyi i na Ceylonie. Ma on wygląd czarnego metalu i rysuje papier. Ciężar właściwy grafitu wynosi 2.15—2.35. Grafit nieczysty surowy zostaje oczyszczany przez ogrzewanie proszku z kwasem siarkowym i chlora-nem potasu. Ogrzewając silnie otrzymujemy czysty grafit w postaci drobnego pyłu: proszek ten

sprasowany mocno tworzy zbitą masę, z której robione są ołówki i inne rzeczy. Grafit bywa używany do polerowania powierzchni wyrobów z żelaza i do pokrywania powłoką ochronną ziarek prochu strzelniczego. Grafit powstaje w procesach hutniczych i zawarty jest w surowcu żelaznym w postaci kryształów.

Węgiel bezpostaciowy jest trzecią odmianą węgla. Otrzymać go można przez ogrzewanie do czerwoności materii zwierzęcych lub roślinnych przy całkowitem lub częściowem usunięciu powietrza; części lotne (związki węgla, wodoru i tlenu) uchodzą i pozostaje węgiel i popiół czyli części mineralne organizmu.

Najczystsza formą węgla są sadze. Znamy go również w postaci węgla drzewnego, węgla kamiennego, koksu i węgla zwierzęcego. Ta odmiana węgla nie krystalizuje się i nosi nazwę węgla *bezpostaciowego*. Jest on lżejszy od obu postaci, omówionych powyżej; ciężar właściwy sproszkowanego koksu waha się od 1.6—2.0.

Na pierwszy rzut oka węgiel wydaje się lżejszym od wody. Pływa on po wodzie; lecz jest to zależne od jego porowatości; po sproszkowaniu osiada on na dno naczynia z wodą. Ta porowatość węgla nadaje mu cechy wybitnej zdolności pochłaniania, które znajdują szerokie zastosowanie w technice. Węgiel jest w stanie pochłonać dziewięć razy większą od swej objętości ilość amoniaku w postaci gazu i prawie

10 razy większą objętość tlenu. W procesie rafinacji cukru używaną jest własność węgla pochłaniania barwników zawartych w melasie; najodpowiedniejszym do tego użytku jest węgiel otrzymany przez ogrzewanie kości w zamkniętych naczyniach. Węgiel używany bywa również jako środek dezynfekujący w szpitalach, komorach dezynfekcyjnych i t. p. Wydaje się, że gazy woniejące pochłonięte przez węgiel ulegają stopniowemu utlenieniu przez zetknięcie się z tlenem powietrza wchłoniętym przez węgiel i stają się nieszkodliwe.

Węgiel kamienny jest mniej czystą postacią węgla, niż węgiel drzewny. Składa się on z pozostałości świata roślinnego, który istniał niegdyś na powierzchni ziemi, a niektórzy uczeni twierdzą, że i z pozostałości świata zwierzęcego. Pierwotne włókna roślinne i komórki zwierzęce uległy zdumiewającej przemianie w węgiel, podobnej do tej jakiej ulega drzewo, przybierając postać węgla. Nie stracił on wprawdzie całej ilości swego wodoru i tlenu, lecz przybrał postać smołowca, tak że zniknęła włókniśta budowa. Jest dużo różnych odmian węgla kamiennego, zawierających mniej lub więcej wodoru i tlenu: węgiel płomienisty i gazowy zawiera najwięcej wodoru, antracyt najmniej. Różnice składu poszczególnych gatunków węgla dają się uwidocznic przez tabliczkę poniższą:

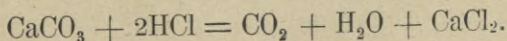
Nazwa paliwa	Węgla %	Wodoru %	Azotu i tlenu %
1. Włóknik drzewny	52.65	5.25	42.10
2. Z kopalni Shannon St. Zj. Am. P.	60.02	5.88	34.10
3. Lignity z pod Kolonii	66.96	5.24	27.76
4. Węgiel ziemisty z Daktu	74.20	5.89	19.90
5. „ płomienisty z Wigam	85.81	5.85	8.34
6. „ z Newcastle Hartley	88.42	5.61	5.97
7. Antracyt z Walii	94.05	3.38	2.57

Związki węgla i tlenu.

Węgiel tworzy dwa związki z tlenem a mianowicie: *tlenek węgla*, CO *dwutlenek węgla*, CO₂.

Dwutlenek węgla czyli **bezwodnik węglowy**, CO₂.

Gęstość 22.00. Ciężar cząsteczkowy 44.00.
Dwutlenek węgla powstaje w czasie spalania węgla w powietrzu lub tlenie. W laboratorium najłatwiej jest otrzymać go przez działanie kwasu solnego na marmur, wapien lub węglan wapnia w innej postaci. Umieszczamy cokolwiek marmuru w kolbie, pokrywamy go wodą i dolewamy do niej kwasu solnego: powstaje natychmiast energiczne wydzielanie się gazu, który jest dwutlenkiem węgla, a w roztworze rozpuszcza się chlorek wapnia. Fig. 32 wyobraża sposób zbierania dwutlenku węgla przez wycieśnianie powietrza. Rozkład ten da się wyrazić:



Węglan wapnia i kwas solny dają dwutlenek węgla, wodę i chlorek wapnia.

Dwutlenek węgla znajduje się w powietrzu w stanie wolnym i wodzie wielu źródeł mineralnych. Ilość tego gazu obecna w powietrzu jest prawie stała; wynosi ona 3 do 4 objętości na 10.000 powietrza: nieznaczna ta ilość na oko stanowi jednak koło 3 biljonów ton, o ile obli-



Fig. 32.

czymy ją w stosunku do wagi atmosfery i gęstości dwutlenku węgla.

W wielkich ilościach jest on wydzielany z kraterów wulkanów czynnych zarówno jak i ze szczelin okolic, w których czynne były wulkany wygasłe.

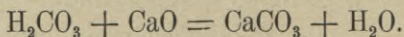
Ponieważ dwutlenek węgla jest stałym produktem oddychania i spalania węgla znajduje się on w znacznie większych ilościach w mieszkaniach niż na powietrzu otwartem. Gdy powietrze mieszkań zawiera 10 objętości na 10000

tego gazu nie jest ono zdatne do oddychania nie tylko wskutek trującego wpływu, jaki wywiera sam ten gaz lecz i dla tego, że wraz z nim wydzielane są z płuc i skóry zwierząt inne gazy gnilne, a gazy te działają ujemnie na zdrowie. Powinno się przeto zwracać uwagę na dobrą wentylację mieszkań i gmachów publicznych. Dwutlenek węgla wydziela się również i w czasie fermentacyi. Spotyka się on często na dnie starych szybów w kopalniach węgla. Związki dwutlenku węgla z wapniem i magnezem CaCO_3 i MgCO_3 występują w przyrodzie w wielkich masach w postaci całych grzbietów górskich. Węglan wapnia stanowi również istotną część koralu, z których składają się całe wyspy Oceanu Spokojnego.

Dwutlenek węgla nie ma barwy ani zapachu lecz posiada słodko-kwaskowy smak; jest on 1.529 razy cięższy od powietrza, dość rozpuszczalny w wodzie, lecz uchodzi z niej całkowicie przy gotowaniu. Jedna objętość wody w 0°C rozpuszcza 1.797 objętości dwutlenku węgla, gdy w 20°C zaledwie 0.901 objętości. Ilość pochłanianego gazu w danej temperaturze zależy od ciśnienia. Ponieważ objętości zajmowane przez daną ilość gazu w różnych ciśnieniach mają się w stosunku odwrotnym do ciśnienia, jasnym jest, że waga pochłanianego dwutlenku węgla musi mieć się w stosunku prostym do ciśnienia. Np. w ciśnieniu 1 atmosfery w zwykłej temperatu-

rze powietrza 1 cm³ wody rozpuszcza 1 cm³ czyli 1.992 miligrama dwutlenku węgla. W ciśnieniu 2 atmosfer 1 cm³ wody rozpuszcza w tej samej temperaturze 1 cm³ (mierzone w ciśnieniu 2 atmosfer) czyli $2 \times 1.972 = 3.944$ miligramy dwutlenku węgla. Zwiększoną ilość wchłoniętego dwutlenku węgla w zwiększonym ciśnieniu widzieć możemy przy otwieraniu butelek z winem szampańskim lub syfonów z wodą sodową. Ponieważ po otwarciu korka zmniejsza się ciśnienie, następuje silne burzenie się i ulatanie rozpuszczonego gazu. Ten sam stosunek zachodzi przy rozpuszczaniu wielu innych gazów w różnych ciśnieniach.

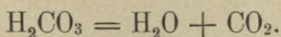
Roztwór wodny dwutlenku węgla barwi papier lakmusowy na niebiesko; po zetknięciu się z tlenkiem metalicznym np. z tlenkiem wapnia tworzy sole np. CaCO₃ węglan wapnia. Wodny roztwór dwutlenku węgla uważać należy za kwas właściwy H₂CO₃ (który jednak nie został dotąd otrzymany) i reakcję zachodzącą w tym wypadku wyrazić należy zapomocą następującego wzoru:



Kwas węglowy i tlenek wapnia dają węglan wapnia i wodę.

Niebieskie zabarwienie papierka lakmusowego znika po wysuszeniu, gdyż następuje roz-

kład właściwego kwasu węglowego na dwutlenek węgla i wodę:



Dwutlenek węgla nie podtrzymuje palenia ciał, np. drzewa, siarki, fosforu, lecz niektóre metale np. potas, magnez ogrzane w nim rozkładają go i palą się w nim, łącząc się z tlenem w tlenki i wydzielając węgiel.

Dwutlenek węgla może zostać skroplony pod działaniem wielkiego ciśnienia (temperatura musi być niższą od 31° , gdyż jest to temperatura krytyczna tego gazu lub też przez ochłodzenie go do niskiej temperatury: ciekły dwutlenek węgla jest to bardzo ruchliwa ciecz bezbarwna, odznaczająca się tem, że rozszerza się pod wpływem ciepła więcej niż forma gazowa tej samej substancji: 100 objętości tego płynu w 0° zajmują 106 objętości w 10° , gdy 100 objętości gazu ogrzać należy do $16^\circ.4$ aby rozszerzyły się do 106 objętości. Ciało to stanowi więc wyjątek z prawa, twierdzącego, że płyny rozszerzają się mniej pod wpływem ciepła niż gazy, a równocześnie stanowi świetną ilustrację faktu, że płyny rozszerzają się stosunkowo więcej pod wpływem wysokiego ciśnienia niż pod wpływem niskiego: rozszerzalność wody jest większą powyżej 100° niż poniżej 100° . Punkt wrzenia ciekłego dwutlenku węgla leży w -80° . W znacz-

nie niższej temperaturze zamarza on w bezbarwną lodowatą masę. W 0° prężność pary wynosi 35.5 atmosfer, a w 30° — 73.5 atmosfer. Skroplenie dwutlenku węgla może być wykonane przez wydzielanie gazu w zamkniętem hermetycznie naczyniu, co spowodowuje zgęszczenie pod własnem ciśnieniem lub też przez wpompowywanie gazu za pomocą pompy tłoczącej do mocnego zbiornika z surówki, utrzymanego w czasie tej operacyi w temperaturze 0° . Gdy objętość wpompowanego gazu stopniowo dojdzie do 36 objętości zbiornika każde następujące poruszenie tłoka pompy wywołuje skroplenie gazu wchodzącego. W ten sposób napełnić można cały zbiornik. Po otwarciu kranu płyn uchodzi, część jego natychmiast przeistacza się w gaz i taka ilość ciepła zostaje pochłonięta przez to raptowne przejście ze stanu ciepłego w gazowy, że inna część płynu zestala się i osiadzie w postaci białej śnieżnej masy, która może być zebrana przez przepuszczanie strumienia płynu przez kawał aksamitu, dziurkowane pudełko lub kawał kanwy.

Stały dwutlenek węgla otrzymany w ten sposób jest to śnieżno-biała masa, która odznacza się złem przewodnictwem ciepła, gdyż gaz uchodzi wciąż z tej masy i może być trzymany w ręku bez trudności i szkody, pomimo to, że temperatura jej leży poniżej -80°C . Gdy jednak masa ta zostanie ściśnięta między palcami tak

że zetknie się ona bezpośrednio ze skórą, uczujemy silne ukłucie i wyskoczy pęcherz, jaki powstaje przy dotknięciu rozpalonego żelaza. Stały dwutlenek węgla używany jest do wytwarzania niskiej temperatury; mieszamy go w tym celu z eterem i umieszczamy mieszaninę do pompy o rozcieńczonem powietrzu. Można w ten sposób otrzymać temperaturę -100° C i zamrozić wielkie ilości rtęci.

Dwutlenek węgla skraplany bywa obecnie w wielkich ilościach i szeroko stosowany w przemyśle. Główne źródło używane w tym celu znajduje się w procesach fermentacji. Wiele dużych browarów produkuje go w ilościach kilku ton dziennie.

Skład wagowy [dwutlenku węgla da się stwierdzić z łatwością i z wielką ścisłością przez spalenie wiadomej ilości czystego węgla, np. dyamentu lub grafitu w strumieniu czystego tlenu i zważenie otrzymanego dwutlenku. Aparat służący do tej operacji wyobraża fig. 33. Zważoną ilość dyamentu umieszczamy w małym czułym platynowym i wkładamy do rury porcelanowej, która może być bardzo mocno ogrzana w piecu. Jeden koniec tej rury zostaje połączony ze zbiornikiem tlenu i rurkami suszącymi A, B, C w celu otrzymania suchego i czystego gazu. Drugi koniec łączymy z szeregiem rurek i kulek służących do pochłaniania dwutlenku węgla powstającego ze spalenia. Rurki D i kulki E

zawierają roztwór potasu żrącego, pozostałe zaś napełniane są pumeksem zwilżonym kwasem siarkowym. Kulki i rurki

zostają starannie zważone, zbiornik napełniony czystym tlenem i rura ogrzana powoli. Gaz przechodzi stopniowo przez cały szereg rurek, i unosi ze sobą powstający w czasie spalania dwutlenek węgla, — który zostaje całkowicie wchłonięty przez potas żrący w rurce i kulkach, a cała wilgoć mogąca tu powstać zatrzymana zostanie przez rurki F. Tlen jest suszony przy wejściu i wyjściu z aparatu, tak że przyrost na wadze wskazuje ściśle wagę powstałego dwutlenku węgla

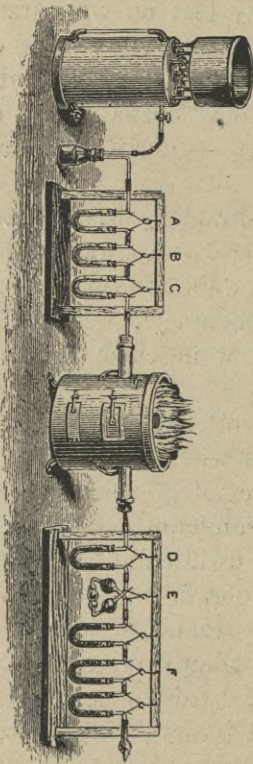


Fig. 33.

w czasie spalania węgla w postaci dyamentu. Dyament zawiera zwykle nieznaczne ilości popiołu, czyli materji mineralnej nie palnej; wagę popiołu odjąć należy od wagi pierwotnej dya-

mentu w celu otrzymania wagi ścisłej węgla czystego. Z tego powodu umieszczamy dyament do czółenka platynowego, aby można było wyjąć je z rury porcelanowej, zważyć po ukończeniu doświadczenia i oznaczyć w ten sposób ilość popiołu. Zachować należy jeszcze inną ostrożność, a mianowicie napełnić całą rurę porcelanową ogrzaną do czerwoności porowatym tlenkiem miedzi w celu spalenia śladów tlenku węgla CO, jaki mógł by powstać wskutek niedokładnego spalenia węgla: gaz ten został by pochłonięty przez potas żrący, o ile nie utleniłby się przez działanie tlenku miedzi. W ten sposób stwierdzono, że 100 części dwutlenku węgla skła dają się z

węgla	27.27
tłenu	72.73
<hr/>	
Dwutlenek węgla	100.00.

Gdy podzielimy 27.27 przez wagę atomową węgla, a 72.73 przez wagę atomową tlenu otrzymany $\frac{27.27}{11.91} = 2.29$ i $\frac{72.72}{15.88} = 4.58$. Innemi słowy stosunek ilości atomów węgla do ilości atomów tlenu ma się jak 1 do 2, tak że najprostszy wzór dwutlenku węgla da się wyrazić przez CO₂. Gęstość gazu wynosi 22.00, a więc 22.2 litra waży 44.00 grama. Waga ta zawiera w sobie 32.00 gramy tlenu, które w stanie

wolnym zajmują 22.2 litra. Że faktycznie ma to miejsce stwierdzić możemy przez spalanie węgla w nadmiarze tlenu o znacznej objętości. Po ostudzeniu gazu nie zauważymy zmiany objętości, a więc objętość powstałego dwutlenku węgla równa się ściśle objętości tlenu użytego do reakcji.

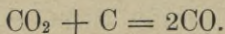
Ciężar cząsteczkowy gazu równa się podwójnej gęstości t. j. $22.00 \times 2 = 44.00$, a więc wzór cząsteczkowy jest CO_2 . Nie znamy objętości pary węgla zawartego w jednej objętości gazu, gdyż gęstość pary węgla nie była nigdy oznaczona.

WYKŁAD IX.

Tlenek węgla CO.

Gęstość 14.00. Ciężar cząsteczkowy 28.00.
Gdy węgiel pali się w niedostatecznej ilości tlenu powstaje tlenek węgla. Powstawanie tego gazu daje się bardzo często zauważyć w zwykłych ogniskach.

Tlen powietrza, wchodzący pod ruszt łączy się z węglem i tworzy dwutlenek węgla; gaz ten oddaje połowę swego tlenu leżącemu w wyższych warstwach ogrzanemu do czerwoności węglowi wedle wzoru:



Ten tlenek węgla ponad węglem miesza się z tlenem powietrza i łączy się z nim paląc się nikłym płomieniem niebieskim i daje dwutlenek ponownie. Tlenek węgla CO otrzymany być może przez przepuszczanie słabego strumienia dwutlenku węgla przez warstwę węgla ogrzanego do czerwoności w rurze za pomocą pieca wyobra-

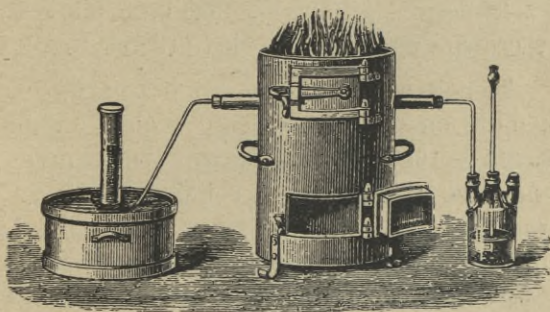
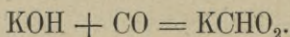


Fig. 34.

żonego na fig. 34. Może on być otrzymany w stanie czystym z niektórych związków węgla. Gdy np. krystaliczny kwas szczawiowy ogrzewać będziemy ze zgęszczonym kwasem siarkowym otrzymamy mieszaninę równych ilości dwutlenku i tlenku węgla. Dwutlenek może zostać pochłonięty przez roztwór wodzianu sodu lub potasu, co da węglan sodu, a druga połowa gazu będzie czystym jednotlenkiem. Rozkład ten kwasu szczawiowego następuje wskutek tego, że kwas siar-

kowy łakomie pochłania wodę lub jej składniki przy zetknięciu się z rozmaitemi ciałami. Kwas szczawiowy wyrazić możemy zapomocą wzoru $C_2H_2O_4$; zostaje on pozbawiony jednej cząsteczki wody, która zostaje pochłoniętą przez kwas siarkowy i wydziela w równych ilościach dwutlenek i tlenek węgla. Tlenek węgla może być również otrzymany przez ogrzewanie kwasu mrówkowego z kwasem siarkowym. Podobnie jak z kwasu szczawiowego wydziela się tu tlenek węgla CO.

Tlenek węgla jest to gaz bez barwy i smaku; może on uleść skropleniu w ciecz o punkcie wrzenia — $190^{\circ} C$, czyli prawie tym samym jaki posiada azot. Jest on cokolwiek lżejszy od powietrza; jego ciężar właściwy wynosi 0.969 (powietrze = 1); jest on cokolwiek rozpuszczalny w wodzie. Jest to bardzo silna trucizna, spowodująca śmierć przy wdychaniu nawet w małych ilościach; fatalne następstwa tego były obserwowane wielokrotnie przy spalaniu węgla w piecach lub też zanieczyszczanie powietrza przez piece wapienne. Ogrzany w obecności tlenu zapala się i pali charakterystycznym płomieniem tworząc dwutlenek węgla. W zetknięciu z sodą żrącą w wysokiej temperaturze tlenek węgla daje mrówczan potasu:



Wodzian potasu i tlenek węgla dają mrówczan potasu.

Tlenek węgla jest pochłaniany przez roztwór chlorku miedziawego Cu_2Cl_2 ; ten ostatni służy za środek do oddzielania go od innych gazów.

Skład CO może być stwierdzony przez spalenie go w eudiometrze z tlenem, 100 objętości jednotlenku węgla i 75 objętości tlenu dają po przepuszczeniu iskier elektrycznych 125 objętości; 100 z nich ulega pochłonięciu przez sodę żrącą; a więc jest to dwutlenek węgla. Pozostałe 25 objętości stanowią tlen ¹⁾. Objętość powstałego dwutlenku węgla, równa się więc objętości jednotlenku, gdy objętość niezbędnego tlenu stanowi połowę objętości. Ponieważ dwutlenek węgla zawiera oznaczoną ilość tlenu, jednotlenek posiadać go musi połowę; 22.2 litra tego gazu waży 28.00 gramów i zawierają 11.1 litra tlenu, na wagę 16.00 gr.) i 12.00 gr. węgla. Gęstość wynosi 14.00, ciężar cząsteczkowy 28.00, a wzór cząsteczkowy CO.

Związki węgla z wodorem.

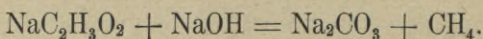
Związki te są bardzo liczne; są one znane w postaci gazowej, płynnej i stałej. Znacznie większa ilość substancji składa się z węgla, wo-

¹⁾ Zauważyć należy, że mieszanina tlenu i tlenku węgla w stanie suchym jest nierozkładna przez iskry elektryczne. Najmniejsza ilość wilgoci zawarta w mieszaninie wywołuje w tych warunkach eksplozyę.

doru i tlenu, a czasem i azotu. Noszą one nazwę *związków organicznych* i są liczniejsze od wszystkich związków, składających się z pozostałych pierwiastków wziętych razem. Niektóre z nich powstają w organizmach roślinnych i zwierzęcych, a ich własności rozpatrzone zostaną w *chemii organicznej*, czyli *chemii związków węgla*. Teraz podamy opis niektórych z najprostszych związków tej grupy.

Metan, czyli gaz błotny CH_4 .

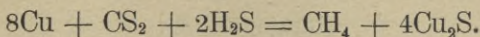
Gęstość 8,02. Ciężar cząsteczkowy 16.032. Jest to gaz bez barwy, smaku i zapachu, skraplający się w -165°C . Spotyka się on w kopalniach węgla. Znamy go również i ze stojących bagien; powstaje on tu w czasie rozkładu istot organicznych; stąd nazwa—gaz błotny. Jest to jeden ze składników węgla kamiennego i t. p. i wydziela się w wielu miejscowościach wulkanicznych. Gaz błotny może być otrzymywany sztucznie przez ogrzewanie octanu sodu z sodą żrącą wedle wzoru:



Octan sodu i soda żrąca dają węglan sodu i metan.

Powstaje on gdy mieszaninę pary dwutlen-

ku węgla i siarkowodoru przepuszczać będziemy przez miedź metaliczną ogrzaną do czerwoności:

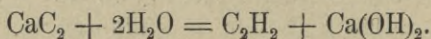


Gaz błotny pali się niebieskawo-żółtym płomieniem nieświecącym i daje dwutlenek węgla i wodę. W ograniczonym dostępie powietrza daje on kilka produktów, a między nimi *acetylen* C_2H_2 . Zmieszany z 10 objętościami powietrza lub podwójną ilością tlenu, zapala się on, spowodowując potężny wybuch. Jest to zjawisko, obserwowane w kopalniach węgla w chwili wydzielania się większych ilości metanu. Skład metanu oznaczyć można przez wywołanie wybuchu w mieszaninie z tlenem w eudiometrze. Jedna objętość tego gazu i 3 objętości tlenu dają 2 objętości po przejściu iskry. Potas żrący wchłonie dwutlenek węgla a pozostanie jedna objętość tlenu. A więc potrzeba było 2 objętości tlenu do spalania jednej objętości gazu błotnego. Jedna objętość zużyta została na połączenie się z tlenem i wytwarza 1 objętość dwutlenku węgla, druga zaś łączy się z podwójną ilością wodoru i daje wodę. Widzimy więc, że 1 objętość gazu błotnego zawiera 2 objętości wodoru i tyle węgla ile zawiera się go w równej objętości dwutlenku węgla. Gęstość gazu wynosi 8.016, a więc ciężar cząsteczkowy równa się 16.032. 22.2 litra gazu ważą 16.032 gr i zawierają 44.4 litra

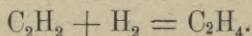
wodoru, ważące 4.032 gr i 12.00 gr węgla. Wzór cząsteczkowy CH_4 właściwy jest temu gazowi.

Acetylen C_2H_2 .

Gęstość 13.008. Ciężar cząsteczkowy 26.016.
 Gaz ten powstaje przez bezpośrednie łączenie się węgla i wodoru w wysokiej temperaturze. W tym celu umieszczamy elektrody węglowe silnej baterii elektrycznej w atmosferze z wodoru. W wysokiej temperaturze, powstającej w tych warunkach następuje bezpośrednie połączenie węgla i wodoru i powstaje acetylen. Może on być wytworzony z łatwością przez działanie wody na węglík wapnia wedle wzoru:



Acetylen jest to gaz bez barwy; pali się on szerokim jasnym płomieniem i posiada nieprzyjemny swoisty zapach: powstaje we wszystkich wypadkach niedokładnego spalania; zapach jego daje się zauważyć zawsze, gdy świeca spala się dymiącym płomieniem. Często używany jest do oświetlenia, gdyż światło jego ma większą siłę niż gaz z węgla kamiennego. Acetylen łączy się z niektórymi metalami, np. miedzią i srebrem, a powstałe ztąd związki znane są z wybuchowych rozkładów. Gaz ten łączy się również z łatwością z wodorem i tworzy etylen:



Poddany ciśnieniu 22 atmosfer w 0° C acetylen zgęszcza się w płyn bezbarwny, ruchliwy, lżejszy od wody, wrący w — 82° C. Płyn ten jest substancją bardzo niebezpieczną i wybucha z łatwością przez uderzenie.

Etylen C_2H_4 .

Gęstość 14.016. Ciężar cząsteczkowy 28.032. Gaz ten jest otrzymywany przez destylację suchą węgla kamiennego i jest jednym z najważniejszych składników gazu świetlnego. Jest on otrzymywany w stanie czystym przez ogrzewanie 1 części alkoholu (C_2H_6O) z 5 lub 6 częściami wagowemi zgęszczonego kwasu siarkowego. Zarówno jak przy powstawaniu tlenku węgla z kwasu mrówkowego i w tym wypadku składniki wody zostają wchłonięte przez kwas siarkowy, a C_2H_4 wydzielony w postaci gazu. Gaz ten nie posiada barwy, lecz ma smak słodkawym. Pod wysokim ciśnieniem w temperaturze — 110° zgęszcza się on w ciecz bezbarwną, wrącą w — 103° C i zamarzającą w — 169° C, w masę krystaliczną. Zmieszanie gazu tego z powietrzem i zapalenie go daje płomień świecący, dymiący oraz dwutlenek węgla i wodę. Zmieszany z trzema objętościami tlenu i zapalony wybucha on silnie. Jedna objętość etylenu wymaga 3 objętości tlenu do spalania się całkowitego i daje 2 objętości dwutlenku węgla. Po-

trzebna jest więc jedna objętość tlenu do połączenia się z wodorem. A więc gaz ten zawiera dwa razy tyle węgla co gaz błotny z tą samą ilością wodoru; wzór empiryczny stanowi CH_2 . Gęstość gazu tego wynosi jednak 14.016, a więc ciężar cząsteczkowy 28.032 i wzór cząsteczkowy C_2H_4 .

Etylen łączy się bezpośrednio z równą sobie objętością chloru i tworzy płyn oleisty, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$; dzięki tej własności nosi on nazwę gazu olefinowego.

Gaz świetlny.

Gaz świetlny znajduje szerokie zastosowanie do oświetlenia miast; jest on otrzymywany przez suchą destylację węgla kamiennego (t. j. przez ogrzewanie węgla w wielkich retortach zamkniętych w celu rozkładu na części lotne płynne i stałe) fig. 35. Nie jest to prosty związek chemiczny, lecz mieszanina różnych ilości najrozmaitszych substancyj. W celu otrzymania gazu świetlnego w dobrym gatunku ogrzewamy węgiel gazowy lub płomienisty, zawierający w sobie wielką ilość substancji smołowcowej (butimicznej). Ciała lotne powstają i uchodzą, a pozostaje koks jako część węgla nierozkładna. Części lotne tego rozkładu składają się ze smoły pogazowej, wody amoniakalnej i gazu. Smoła zawiera wielką ilość najrozmaitszych substancji; najwięcej znane z pośród nich są anilinowe po-

chodne barwniki i amoniak, pochodzący z azotu zawartego w węglu. Jest to główne źródło soli amoniakalnych (po str. odp.). Gaz powstający w tych warunkach stanowi mieszaninę najrozmaitszych substancyj. Niektóre z nich są po-

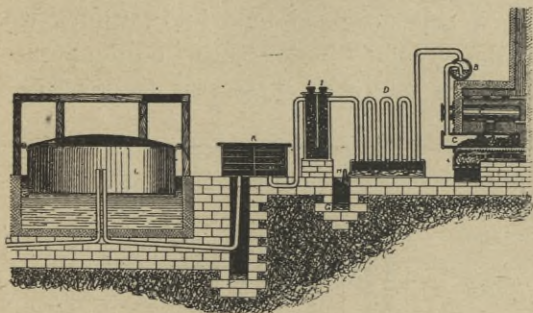


Fig. 35.

Schematyczny rysunek gazowni.

A—palenisko, C — retorta, B — zbiornik na smołę (kondensator), D—chłodnice powietrzne, I—kolumny, gdzie gaz przechodzi przez warstwę koksu omywanego zimną wodą (skruber), K — oczyszczacz od siarkowodoru i dwutlenku węgla, L — gazometr.

żyteczne do celów oświetlenia i ogrzewania, inne zaś muszą być usunięte. Z pośród palących się płomieniem świetlnym gaz olefinowy, i inne węglowodory największe znaczenie posiadają C_3H_6 propylen i benzol C_6H_6 . Gazy rozcieńczające powyższe świetlne substancje i palące się promieniem nie świecącym są to wodór, tlenek

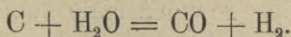
węgla i gaz błotny. Zanieczyszczenia składają się z dwutlenku węgla, siarkowodoru i dwusiarczku węgla. Substancje te zostają zwykle usuwane z gazu świetlnego zapomocą całego systemu środków odpowiednich przed wyjściem z gazowni. Wzajemny stosunek składników waha się w zależności od tego jaki gatunek węgla użyto do wyrobu i w zależności od temperatury. Następująca tabliczka wyświetla tę sprawę.

Gatunek węgla	Siła światła w świecach w stosunku do 53 stop. gazu	Skład 100 objętości					
		Wodór H	Gaz błotny CH ₄	Węglowodory ciężkie C _n H _{2n}	Gaz olefinowy C ₂ H ₄	Tlenek węgla CO	Azot, tlen i dwutlenek węgla
Węgiel płomienisty (Cannel)	34.4	25.82	51.20	13.06	(22.08)	7.85	2.07
Węgiel zwykły	13.0	47.62	41.53	3.05	(6.97)	7.82	—

Wartość gazu świetlnego w stosunku do siły świetlnej daje się oznaczyć za pomocą fotometru w stosunku do świecy normalnej. Gaz z węgla płomienistego daje światło odpowiadające 34.4 świecom normalnym.

Inny rodzaj gazu używanego obecnie na szeroką skalę w Stanach Zj. Ameryki Północnej nosi nazwę *gazu wodnego*, otrzymywanego przez

przepuszczanie pary przez koks ogrzany do czerwoności:



Składa się on głównie z wodoru i tlenku węgla, z nieznaczną ilością dwutlenku węgla i pali się mało świecącym płomieniem bardzo gorącym, używanym na szeroką skalę do topienia stali. Gdy używamy go do oświetlenia rozgrzewamy za jego pomocą materye świecące i otrzymujemy nadzwyczaj intensywne jasne światło.

Budowa płomienia.

Opiszemy tu charakter i budowę płomienia oraz podstawę budowy lampy Davy'ego. Płomień składa się z gazu w wysokim stopniu rozżarzenia. Gdy wpuścimy strumień palącego się wodoru do tlenu widzicie będziemy płomień *wodoru w tlenie*. Podobny płomień zauważymy, wpuszczając strumień palącego się wodoru do tlenu. Temperatury płomienia różnią się równie jak i ich siły świetlne. Najgorętszy płomień nie daje wiele światła. Płomień tleno-wodorowy, który jest tak gorący że spala drut żelazny i stalowy podobnie jak hubkę, z trudnością da się zauważyć za dnia. Aby płomień dawał dużo światła musi on zawierać ciała stałe, które zostają rozgrzane do białości. Gdy trzymać będziemy

kawałek wapna niegaszonego w płomieniu tleno-wodorowym, rozgrzeje się on bardzo i da silne światło. Gdy również ciało stałe np. sproszkowany węgiel umieścimy w bezbarwnym płomieniu wodoru, stanie się on świecącym. Różnica między płomieniem nie świecącym gazu błotnego i świecącym gazu olefinowego polega na tem, że gaz olefinowy wydziela wolny węgiel w postaci stałej, gdy gaz błotny cechy tej nie posiada. Płomień świecy składa się z 3 różnych części: 1) warstwa wewnętrzna ciemna, czyli zapas niespalonych gazów otaczających knot, 2) warstwa świecąca w dziedzinie spalania nie całkowitego i 3) warstwa nieświecąca czyli dziedziina spalania całkowitego. Gdy umieścimy koniec cienkiej rurki szklanej (fig. 36) do ciemnej



Fig. 36.



Fig. 37.

warstwy centralnej (I) niespalone gazy przechodząc będą przez rurkę i mogą być zapalone, gdy uchodzą do powietrza. W świecącej części pło-

mienia gazy nie zostają spalone całkowicie, gdyż powstaje tlenek węgla i wolny tlen. Węgiel wydziela się w stanie wolnym (prawdopodobnie powstały przez rozkład węglowodorów pod wpływem ciepła płomienia); tej obecności węgla zawdzięcza płomień swą siłę świetlaną. W zewnętrznej warstwie zawartość tlenu jest większa i wszystkie węgiel spala się w dwutlenek węgla, a płomień staje się nieświecącym.

Wpływ wpuszczania powietrza do centru płomienia widoczny jest na palniku Bunzена i powszechnie używany w laboratoryach. W lampie tej (fig. 37) gaz świetlny wychodzi z małego



Fig. 38.

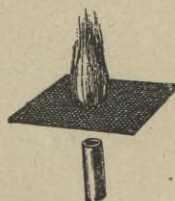


Fig. 39.

otworu, umieszczonego centrycznie (*a*), przechodzi niespalony przez rurkę (*e*) i pociąga za sobą powietrze przechodzące przez otwory (*d*); powstała w ten sposób mieszanina powietrza z gazem może być zapalona na końcu rurki i pali się nieświecącym bezdymnym płomieniem. O ile otwory boczne (*a*) pozostaną zamknięte, gaz palić się będzie zwykłym świecącym i dy-

miącym płomieniem. Płomień dmuchawki (fig. 38) otrzymany przez dmuchanie do płomienia świecącego składa się z dwu części wyraźnych (*a*) warstwy utleniającej, zawierającej nadmiar tlenu, i warstwy odtleniającej (*b*) zawierającej nadmiar węgla; różnice są tej samej natury jakie poznaliśmy w warstwach zewnętrznej i wewnętrznej palącej się świecy. Każda mieszanka gazów posiada pewien punkt zapłoniczenia; o ile nie osiągniemy tej temperatury mieszanka nie zapali się; możemy ostudzić płomień przez umieszczenie małego zwitka siatki drucianej, gdy jednak ogrzejemy siatkę poprzednio, płomień palić się będzie bez przerwy. Podobny fakt spostrzeżemy używając do doświadczenia kawałka siatki miedzianej zawierającej 700 nitek na cal kwadratowy. Siatkę taką trzymać możemy nad palnikiem i odsunąć ją na parę centymetrów, a jednak płomień palić się będzie. Otaczające gazy nie zapalają się jednak, gdyż temperatura płomienia niższą jest od punktu zapłoniczenia (fig. 39). Siatki metaliczne zastosowane zostały przez Sir Humphry Davy do lampy bezpieczeństwa w kopalniach węgla. Składa się ona z lampki olejnej (fig. 40), górna część której zasłonięta jest siatką. Produkty spalania oleju uchodzą nazewnątrz; gdy lampa umieszczoną zostanie w najłatwiej zapalnej mieszaninie powietrza i gazu błotnego, zapala się ona wewnątrz siatki i wypala nie budząc wybuchu. Górnik ostrzeżony

tym płomieniem usunąć się powinien niezwłocznie z miejsc niebezpiecznych, gdyż siatka może się przegrzać i stracić swe własności ochronne.

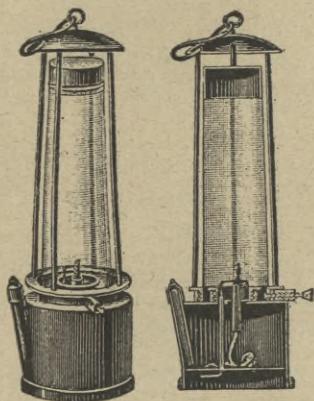
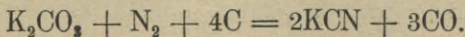


Fig. 40.

Węgiel i azot.

Składniki cyanotwórcze. Węgiel i azot nie łączą się ze sobą bezpośrednio. Gdy azot przepuszczony zostanie ponad ogrzaną do białości mieszaninę węgla i węglanu potasu pozostanie związek zwany cyankiem potasu KCN według wzoru:



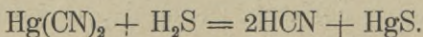
Z tego związku otrzymać można wielką ilość nowych połączeń, zawierających grupę ato-

mów CN i posiadających cechy charakterystyczne: grupa ta posiada nazwę cyanogenowej, gdyż tworzy ona dużą ilość związków o zabarwieniu niebieskiem (niebieski, rodzę). Cyanogen łączy się z metalami i tworzy cyanki i w tym kierunku podobny jest do chloru. Należy on do związków o *rodnikach złożonych*, o których mówić będziemy dalej.

Związki cyanowe otrzymywane są w wielkich ilościach do najrozmaitszych celów przez ogrzewanie materji organicznej np. kopyt, rogów, odpadków zwierzęcych z żelazem i potasem powstaje żółta sól, nosząca nazwę żelazocyanku potasu (p. str. odp.).

Najważniejszy związek powstający z cyanku to kwas pruski, analogiczny do kwasu solnego HCl, mający wzór HCN. Związek ten otrzymać można przez działanie w retorcie rozcieńczonego kwasu siarkowego na cyanek potasu. Kwas pruski zmieszany z wodą destyluje się, pozostawiając w retorcie siarczan potasu. Gdy wyklóćimy destylat ten z tlenkiem rtęci otrzymamy cyanek rtęci $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Po odparowaniu płynu otrzymamy związek ten w postaci kryształów białych.

Kwas pruski otrzymać można w stanie czystym przez przepuszczanie suchego siarkowodoru przez suchy cyanek rtęci; powstaje wtedy kwas cyanowodorowy i siarczek rtęci:



Cyanek rtęci i siarkowodór dają kwas cyanowodorowy i siarczek rtęci.

Kwas cyanowodorowy otrzymany w ten sposób jest to plyn lotny, wrący w $26^{\circ}5$ i zestalający się w -15° C. Jest to jedna z najsilniejszych trucizn znanych. Jedna kropla czystego kwasu spowodować może najfatalniejsze skutki. Zachować należy największą ostrożność w obejściu, aby nie wdychać pary tego kwasu, gdyż w najmniejszych ilościach działa on zabójczo. Posiada on zapach charakterystyczny gorzkich migdałów i znajduje się w małych ilościach w pestkach od śliwek i innych roślinach.

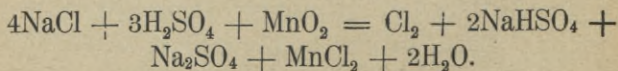
Cyan czyli *dwucyanek* $\left. \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{matrix} \right\}$ może być otrzymany z łatwością jako gaz bezbarwny, trujący przez ogrzewanie cyanku rtęci. Zbierać go najlepiej ponad rtęcią, gdyż rozpuszcza się w wodzie. Skrapla się on w plyn bez barwy, gdy ulegnie ciśnieniu dochodzącemu 4 atmosfer; zapala się i płonie pięknym płomieniem purpurowym i tworzy dwutlenek węgla CO_2 i azot wolny. Cyan tworzy szereg związków. Wiele z nich ma skład bardzo skomplikowany, szczególnie jako związki organiczne; tam też zostaną one szczegółowo rozpatrzone.

WYKŁAD X.

Rozpatrzmy obecnie grupę pierwiastków bardzo zbliżonych do siebie i posiadających własności charakterystyczne i czynne, a mianowicie *chlor, brom, jod i fluor*.

Chlor, Cl, 35.45.

Gęstość 35.45. Ciężar cząsteczkowy 70.90. Wzór cząsteczkowy Cl₂. Chlor został odkryty w 1774 r. przez Scheele. Nie jest on spotykany w stanie wolnym w przyrodzie, lecz może być z łatwością otrzymany ze związków. Znany jest w związku z metalami, tworzącymi chlorki. Chlorek sodu, czyli sól morska lub kamienna jest najwięcej rozpowszechniona. W celu otrzymania z nich chloru ogrzewamy je z kwasem solnym i dwutlenkiem manganu podług wzoru:



Gdy zmieszamy 11 części wagowych soli i 5 części dwutlenku manganu z 14 częściami rozcieńczonego kwasu siarkowego i równą objętością wody i umieścimy mieszaninę do dużej flaszki, chlor wydzielać się będzie prawidłowo przy użyciu bardzo słabego ciepła. W celu otrzy-

mania czystego gazu przepuszczamy go przez piuczki przed użyciem. Chlor otrzymać można również przez ogrzewanie dwutlenku manganu z kwasem solnym (fig. 41). Ma tu miejsce następująca reakcja:

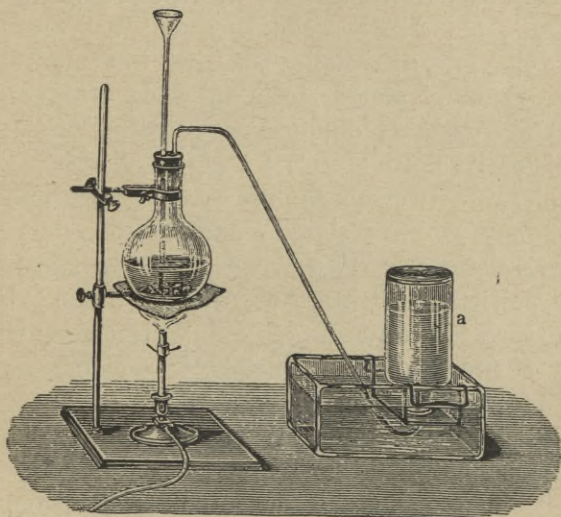
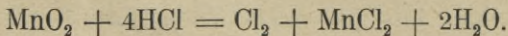


Fig. 41.

Otrzymywanie chloru z kwasu solnego zapomocą braunsztynu



Chlor jest to gaz żółtawo-zielony, mający nadzwyczaj nieprzyjemny zapach właściwy roślinom morskim; o ile gaz obecny jest w małych

ilościach. W wielkich ilościach wdychany gaz ten działa w wyższym stopniu drażniąco na błony śluzowe, spowodowuje zapalenie płuc i gardła, a nawet spowodować może krwotok i śmierć. Poddany ciśnieniu sześciu atmosfer w temperaturze zwykłej skrapla się w ciężki płyn żółty, wrący w -34° i zestalający się w -102° C w żółtą masę krystaliczną. Gaz ten nie może być zbierany ponad rtęcią ani wodą i rozpuszcza się w wodzie (1 objętość wody rozpuszcza 2.37 objętości chloru w 15°) i łączy się bezpośrednio z pierwszą tworząc chlorek rtęci. Może on być zbierany przez przelanie z naczynia do naczynia, gdyż ciężar właściwy wynosi 2.45 w stosunku do powietrza. Niektóre pierwiastki w stanie bardzo sproszkowanym zapalają się w atmosferze chloru i tworzą chlorki metalów. Fosfor, arsen w proszku, antymon lub miedź palą się z łatwością w tym gazie. Względna gęstość chloru nie ulega zmianie do temperatury 1300° C.

Chlor pali się w powietrzu. Najważniejsza jego cecha charakterystyczna, to łączenie się z wodorem na kwas solny; gdy równe objętości obu tych gazów zmieszamy ze sobą łączą się one ze sobą, wybuchają, gdy zetkniemy z niemi płomień lub gdy wystawimy je na działanie słońca. Chlor jest w stanie rozkładać wodę na słońcu, łącząc się z wodorem i uwalniając tlen. Niektóre doświadczenia ilustrują te własności chloru. Gdy zanurzymy w gazie palący się wodór

pali się on dalej, lecz dymiącym płomieniem (fig. 42). Wodór zawarty w wosku stoczka łączy się z chlorem, węgiel zaś wydziela się w postaci dymu lub sadzy. To samo zjawisko spostrzeżemy, gdy umieścimy w strumieniu chloru kawałek papieru, zmoczonego terpentyną. Wodór

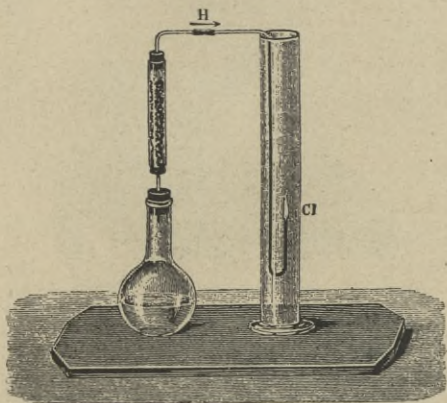


Fig. 42.

Palenie wodoru w walcu, z chlorem.

terpentyny łączy z chlorem i tworzy kwas solny, węgiel zaś uwalnia się. Wydziela się tyle ciepła, że terpentyna zapala się.

Znane działanie bielące chloru zależy od jego zdolności łączenia się z wodorem wody. Suchy chlor nie bieli. Zamknąć możemy kawałek bawełny lub papieru, zabarwionego barwnikiem roślinnym np. indygiem do butelki z su-

chym chlorem i nie zmieni on barwy nawet po kilku tygodniach. Gdy dodamy parę kropli wody, barwnik ulegnie niezwłocznie zniszczeniu i bawełna lub papier zostaną wybielone. Chlor łączy się tu z wodorem wody, a tlen w chwili

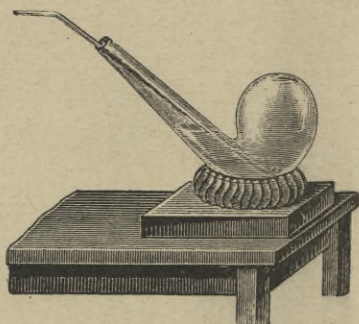
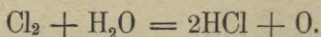


Fig. 43.

wydzielenia się (in statu nascendi) łączy się z barwnikiem roślinnym i tworzy związki bezbarwne:



Pamiętać jednak należy, że roztwór chloru w wodzie (fig. 43) jest stały co uwidacznia się przez zatrzymanie żółtej barwy (o ile nie zostanie wystawiony na światło) i że rozkład opisany poprzednio następuje jedynie w obecności barwnika, lub innej substancji nadającej się do

utlenienia, lub też o ile działają bezpośrednio promienie słoneczne.

Zwykle tlen wolny nie posiada zdolności bielenia barwników, nawet stosowany w wielkich ilościach. Da się często spostrzegać, że ciała w *stanie powstawania* mają cechy większej ruchliwości niż te same ciała w stanie wolnym, różnica ta polega na tem fakcie, że cząsteczki, nie mogą istnieć jako pojedyncze atomy lecz jako grupy atomów. Cząsteczka związku składa się z dwu lub kilku różnych atomów gdy cząsteczka pierwiastka składa się z atomów jednakowych. Tak więc wolny tlen z $\begin{Bmatrix} O \\ O \end{Bmatrix}$ i wolny wodór $\begin{Bmatrix} H \\ H \end{Bmatrix}$; wolny chlor $\begin{Bmatrix} Cl \\ Cl \end{Bmatrix}$; podobnie i wolny cyan $\begin{Bmatrix} CN \\ CN \end{Bmatrix}$. W chwili gdy pierwiastek uwalnia się ze związku pojedyncze atomy łączą się ze sobą i tworzą cząsteczki i pierwiastek występuje w stanie wolnym. Gdy obecną będzie substancja, z którą połączyć się mogą uwolnione atomy, odznaczają się one większą ruchliwością niż posiadają ją w stanie cząsteczek.

Jednak stwierdziliśmy, że chlor działa na wodę w cieple słonecznem i tworzy kwas solny i tlen; reakcja odwrotna zajść może również w pewnych warunkach. Gdy kwas solny w postaci gazu zmieszamy z tlenem lub powietrzem i przepuszczamy będziemy przez cegły rozpalone,

nasycone chlorkiem miedzi, powstaną duże ilości chloru. W ten sposób przygotowywany jest gaz ten na wielką skalę. Metoda ta znana jest pod nazwą metody Deakona otrzymywania chloru. Chlorek miedzi nie ulega zmianie i służyć może do reakcyi przez czas nieograniczony.

Chlor nie może bielić barwników mineralnych. Różnice między farbą drukarską zabarwioną sadzą lub węglem i atramentem, czernią roślinną z łatwością da się uwidocznic przez umieszczenie kawałka drukowanego i pisanego papieru ponad roztworem chloru w wodzie.

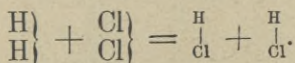
Chlor w postaci gazu używany jest na wielką skalę do bielenia bawełny, lnu i papieru lecz nie zdalny jest do wełny i jedwabiu. Bielenie prowadzone było niegdyś na łąkach, gdzie materye wystawione były na działanie powolne powietrza i słońca. Chlor używany bywa czasami w postaci gazu, lecz częściej jako związek z wapnem w postaci wapna bielącego. Chlor używany jest również w wielkich ilościach jako środek dezynfekcyjny i odwaniający; działanie jego na procesy gnilne jest podobne do działania na barwniki organiczne.

Chlor i wodór.

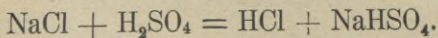
Kwas solny, czyli chlorowodorowy, HCl.

Gęstość 18.229. Ciężar cząsteczkowy 36.458.
Związek ten jest jedynem znanem połączeniem

wodoru i chloru. Otrzymujemy go przez zmieszanie równych objętości chloru i wodoru i wystawienie na działanie rozproszonego światła dziennego. Gazy łączą się wtedy i tworzą równą objętość gazowego kwasu solnego. Gdy światło jest mocne, związek ten idzie tak szybko, że następuje silny wybuch, któremu towarzyszy wydzielanie ciepła. Objętość kwasu solnego, który powstaje równa się objętości chloru i wodoru. Cząsteczka wodoru i cząsteczka chloru dają dwie cząstki kwasu solnego:



Kwas solny otrzymujemy zwykle przez ogrzewanie soli kuchennej (chlorku sodu) i kwasu siarkowego w kolbie (p. fig. 44). Gaz ulega najpierw oczyszczeniu drogą przepuszczania przez płuczkę z wodą i może zostać zebrany do naczyń w postaci gazu lub też w postaci roztworu wodnego (co wyobraża figura)



Chlorek sodu i kwas siarkowy dają kwas solny i kwaśny siarczan sodu.

Kwas solny jest to gaz bezbarwny, 1,269 razy cięższy od powietrza; dymi on mocno na wilgotnem powietrzu, łącząc się z wilgocią i posiada odczyn bardzo kwaśny. W wodzie rozpuszcza się łatwo. Jedna objętość tego płynu

w 15° C rozpuszcza 454 objętości gazu: ten roztwór bezbarwny lub żółtawy jest to zwykły kwas fabryczny. W ciśnieniu 40 atmosfer gaz ten skrapla się w płyn przezroczysty, zestalający się

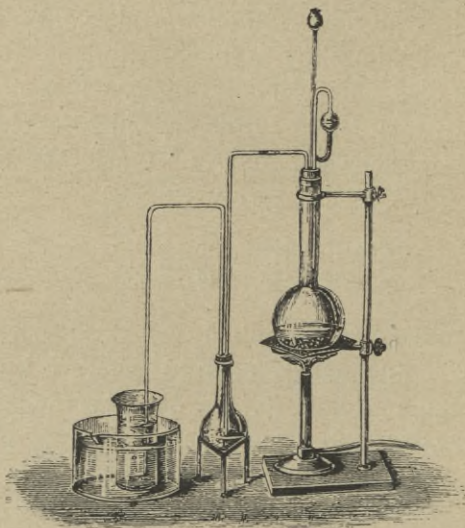


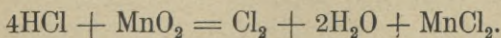
Fig. 44.

w -116° C. Gaz ten może być zbierany ponad rtęcią. Rozpuszczalność w wodzie da się uwidocznic przez puszczenie kilku kropel wody do zbiornika zamkniętego rtęcią: następuje gwałtowne podniesienie się rtęci w cylindrze z gazem. Nasycony roztwór kwasu solnego w wodzie posiada ciężar właściwy 1.21. Dymi on

mocno na powietrzu; ogrzany w retorcie, traci najpierw kwas solny w postaci gazu, a następnie destyluje się wodny kwas solny w zwykłym ciśnieniu atmosferycznym, zawierający 20.22% HCl i wrący stale w 110° C. Gdy destylować będziemy pod zmniejszonym ciśnieniem, kwas wrzeć będzie stale w niższej temperaturze i osiągnie skład, różny w zależności od ciśnienia, tak że nie możemy uważać roztworu kwasu solnego w wodzie za związek HCl i H₂O. Fakt ten dotyczy również i roztworów wodnych innych kwasów i t. p. Pozostałości wrące w temperaturach stałych i mające stały skład otrzymywane przez destylację mają skład zmienny i zmienny punkt wrzenia, zależnie od ciśnienia w jakim prowadzona była destylacja.

Wielkie ilości chlorowodoru (zwanego powszechnie (acidum muriaticum) otrzymywane są jako produkt uboczny fabrykacji sody (p. str. odp.). Kwas otrzymywany w ten sposób nie jest czysty, ma barwę żółtą, zawiera małe ilości żelaza, materii organicznych i roztworu kwasu siarkowego.

Skład kwasu solnego. Aparat wyobrażony na fig. 45 służy do wykazania powstania wody i chloru w postaci gazu podczas przechodzenia kwasu solnego (gazu) przez ogrzany dwutlenek manganu:



Gdy pozwolimy gazowi przechodzić ponad tlenkiem zawartym w pierwszej kulce przed jej ogrzaniem, nie zauważymy powstawania wody, a suchy papierek lakmusowy czerwony nie odbarwi się w butli. Gdy tylko ogrzeje się tlenek wystąpi natychmiast wilgoć w drugiej kulce

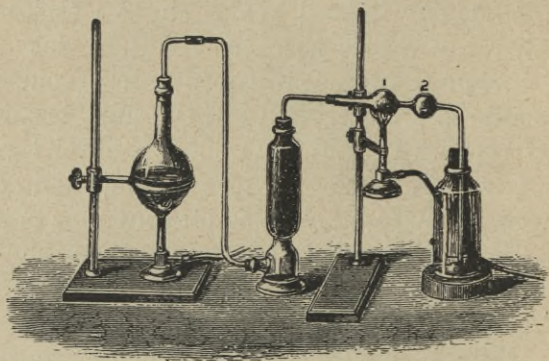


Fig. 45.

i papierek wybieli się, co stwierdzi obecność chloru.

Ścisły skład chlorowodoru da się najlepiej oznaczyć przez rozkład roztworu wodnego kwasu w ciemności zapomocą prądu elektrycznego w aparacie podobnym do wyobrażonego na fig. 13, w którym platynowy elektrod zastąpiony został przez węgiel. Gazy (wodór i chlor) wydzielone zostają zabrane do długiej rurki. Po pewnym czasie, gdy napełnią w ten sposób rurkę otworzymy w ciemności, pod roztworem jod-

ku potasu, podniesie się on w rurce, wydzielając jod i łącząc się z chlorem. Rurka napelni się płynem do połowy. Gaz powstały w rurce jest to wodór. Gdy mieszanina gazów pozostałych przy elektrolizie zapieczętowana starannie w mocnej rurce zostanie wystawioną na działanie światła dziennego lub innego jaskrawego światła, np. palącej się wstążki metalicznego magnezu, następuje niezwłoczne połączenie się obu gazów. Po otwarciu rurki pod rtęcią przekonamy się, że objętość gazów nie uległa zmianie. Gdy koniec otwarty zostanie zanurzony do wody, ciecz napelni całą rurkę, co dowodzi, że zawarte w niej gazy, znajdują się w stosunku niezbędnym do tworzenia kwasu solnego, rozpuszczającego się w wodzie.

Udowodnienie obecności kwasu solnego.

Obecność kwasu solnego lub jednej z jego soli stwierdzić można przez otrzymanie białego osadu za pomocą azotanu srebra, osad ten jest rozpuszczalny w amoniaku, nierozpuszczalny w kwasie azotowym. Kwas solny ogrzany z dwutlenkiem manganu i kwasem siarkowym wydziela chlor, rozpoznawalny przez zdolność bielienia i nieprzyjemny zapach.

Woda królewska.

Niektóre metale, np. złoto, platyna i pewne związki metaliczne np. siarczki nieprzepuszczal-

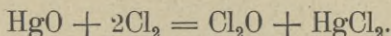
ne ani w kwasie azotowym ani też solnym, wzięte oddzielnie rozpuszczają się z łatwością w mieszaninie dwu tych kwasów, szczególnie po ogrzaniu. Mieszanina ta nosi nazwę wody królewskiej (gdyż rozpuszcza złoto — króla metalów). Siła rozpuszczalna zależy od faktu, że mieszanina ta zawiera chlor wolny, uwalniany przez utleniające działanie kwasu azotowego na wodór kwasu solnego. Metale te łączą się bezpośrednio z tym wolnym chlorem i tworząc chlorki rozpuszczalne. Siarczki ulegają również rozkładowi. Kwas azotowy odtlenia się w tlenek azotu NO, te zaś łączą się z częścią chloru i tworzą związek NOCl (chlerek nitrozyłu), który uchodzi w postaci gazu żółtego zgęszczającego się w ciemno żółty łatwo lotny płyn po ostudzeniu mieszaniną chłodzącą. Ten sam związek powstaje po zmienienu bezpośrednio obu gazów tlenku azotu i chloru.

Związki chloru i tlenu.

Chlor i tlen nie łączą się bezpośrednio lecz mogą być otrzymane pośrednio dwa tlenki mianowicie bezwodnik podchlorawy Cl_2O i bezwodnik chlorawo-chlorowy Cl_2O_4 , gdy chlor, wodór i tlen łączą się w cztery różne kwasy tleno-chlorowe: *kwas podchlorawy* HClO , *kwas chlorawy* HClO_2 , *kwas chlorowy* HClO_3 i *nadchlorowy* HClO_4 .

Bezwodnik podchlorawy.

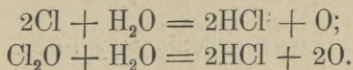
Gęstość 43.45. Ciężar cząsteczkowy 86.90.
 Bezwodnik podchlorawy otrzymujemy przez działanie chloru na tlenek rtęci, gdy chlor łączy się nie tylko z metalem, lecz i z tlenem wedle wzoru



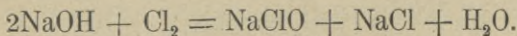
Tlenek rtęciowy i chlor łączą się w bezwodnik podchlorawy i chlorek rtęciowy.

Jest to gaz żółtawy, dający się skroplić w płyn czerwony za pomocą mieszaniny zamrażającej. Płyn ten wybuchają łatwo, rozkładając się samorzutnie na chlor i tlen.

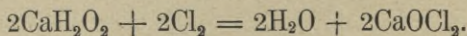
Rozpuszcza się on w wodzie z łatwością, dając roztwór żółty, mający zdolność energicznego bielenia rozkładającego barwniki roślinne szybciej niż chlor, gdyż cząsteczka bezwodnika podchlorawego wydziela dwa razy więcej tlenu od cząsteczki chloru:



Gdy strumień chloru przepuszczać będziemy przez rozcieńczony, zimny roztwór sody żrącej, powstanie mieszanina chlorku sodu i związku mającego wzór NaClO , znanego jako podchloryn sodu:



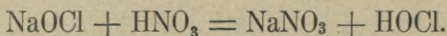
Wapno bielące. Gdy zamiast sody żrącej użyjemy wapna palonego, chlor zostanie gwałtownie pochłonięty i powstanie znana powszechnie substancja pod nazwą wapna bielącego (chlorku). Wapno bielące jest to związek dający w roztworze wodnym mieszaninę podchlorynu wapnia i chlorku wapnia: jest on wyrabiany w wielkich ilościach do bielenia i przygotowywany jest na wielką skalę przez przepuszczanie chloru w postaci gazu, otrzymywanego z dwutlenku manganu i kwasu solnego w wielkich pudłach kamiennych, lub za pomocą elektrolizy roztworu soli kuchennej w obszernych komorach, na podłodze których leży warstwą mającą dwa łokcie grubości wapno gaszone: gaz ulega wchłonięciu całkowitemu: powstaje wapno bielące:



Wapno gaszone i chlor dają wodę i wapno bielące.

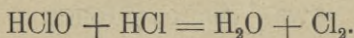
Kwas podchlorawy HOCl.

Gdy zmieszamy roztwór podchlorynu z rozcieńczonym kwasem azotowym, przedestylujemy go, otrzymamy przekrop kwasu podchlorawego. Jest to płyn bezbarwny, o zapachu swoistym i potężnej zdolności bielenia:



Podchloryn sodu i kwas solny dają azotan sodu i kwas podchlorawy.

Kwas podchlorawy znajduje się w tym samym stosunku do bezwodnika podchlorawego w jakim kwas azotowy do pięciotlenku azotu lub kwas węglowy do dwutlenku węgla. Kwas solny rozkłada kwas podchlorawy wydzielając chlor:



A więc ani kwas solny ani też kwas siarkowy, wydzielający kwas podchlorawy z chlorku wapnia nie może być użyty do otrzymywania kwasu podchlorawego z podchlorynu. Są one używane w bielarstwie do rozkładu wapna bielącego w celu wydzielenia chloru na włóknie lub materji. Dokonywa się tego przez przeciąganie tkanin przez roztwór wapna bielącego, a następnie przez roztwór rozcieńczonego kwasu solnego lub siarczanego za pomocą którego chlor uwalnia się na włóknie tkaniny. A więc bielenie uwidacznia się po kwaszeniu czyli zanurzeniu w kwasie.

Bezwodnik chlorowo-chlorawy Cl_2O_4 .

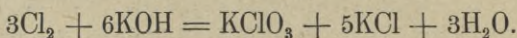
Związek ten jest to ciemno-żółty gaz otrzymywany przez działanie kwasu siarkowego na chloran potasu. Zgęszcza się on w czerwono-brunatny płyn i jest bardzo niebezpieczną sub-

stancją, gdyż ulega rozkładowi samorzutnemu, powodującemu wybuchy nadzwyczaj gwałtowne. Rozpuszcza się on w wodzie. Roztwór ten nie daje jednak żadnej soli pojedynczej po zadaniu go wodzianem alkalicznym lecz daje mieszaninę chlorynu i chloranu.

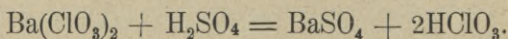
Kwas chlorowy HClO_3 .

Kwas ten nie jest znany w stanie wolnym, lecz chlorany są znane.

Kwas chlorowy HClO_3 . Gdy przepuścimy przez roztwór zgęszczony gorącego potasu żrącego nadmiar chloru, powstanie chlorek i chloran potasu:



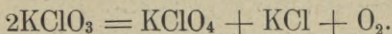
Chloran potasu może być oddzielony z łatwością od łatwiej rozpuszczalnego chlorku przez krystalizację. Kwas chlorowy może być otrzymany przez rozkład chloranu potasu za pomocą kwasu fluoro-wodorowego, strącający nierozpuszczalny związek potasu; kwas chlorowy pozostaje w roztworze. Można go otrzymać przez działanie kwasu siarkowego na chloran baru, który daje nierozpuszczalny siarczan baru według wzoru:



Roztwór kwasu chlorowego może być zgęszczony w próżni ponad kwasem siarkowym w syrop, lecz rozkłada się przez dalsze ulatnianie się. Działa on jako potężny środek utleniający. Kropla puszczone na papier zapala go.

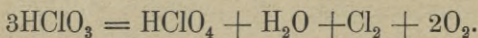
Chlorany wydzielają swój tlen całkowicie przy ogrzewaniu a sole potasu są używane jako najdogodniejsze źródło tego gazu. Skład tych soli zostaje ustalony przez oznaczanie wagi tlenu, wydzielanego przez chloran potasu w czasie ogrzewania.

Kwas nadchlorowy HClO_4 . Gdy chloran potasu zostanie ogrzany, topi się on i poczyną wydzielać tlen. W pewnym punkcie jednak cała masa zestala się; gdy zatrzymamy rozkład w tym punkcie znajdziemy, w osadzie nową sól wraz z chlorkiem i chloranem:



Ta nowa sól nosi nazwę nadchloranu potasu i ma skład KClO_4 . Może ona być z łatwością oddzieloną od chloranu przez obrabianie kwasem solnym, który rozkłada chloran, lecz nie działa na nadchloran. Kwas nadchlorowy może być otrzymany z łatwością z soli potasowej pod działaniem zgęszczonego kwasu siarkowego. Gdy ogrzewać będziemy jedną część suchego nadchloranu z czterema częściami kwasu siarkowego, przedestyluje się bezbarwny płyn dymiący o wzorze HClO_4 . Posiada on ciężar

właściwy 1.78 w 15° 5 i nie została się jeszcze w — 35°. Kwas nadchlorowy jest to jeden z najpotężniejszych środków utleniających znanych dotychczas. Wylany na drzewo lub papier natychmiast zapala je; kropla puszczone na węgiel kamienny rozkłada go z głośnym wybuchem. Łączy się on z wodą i daje związek uwodniony $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Gdy rozcieńczać będziemy dalej otrzymamy ciecz oleistą wracającą, stale w 203° i zawierającą 72,3% HClO_4 . Nie odpowiada to żadnemu związkowi uwodnionemu. Związek ten może być otrzymany przez gotowanie roztworu kwasu chlorowego według wzoru:



Kwas nadchlorowy jest to jeden z najwięcej stałych związków pochodnych chloru.

Kwasy chlorowe pochodne tworzą cały szereg nieprzerwany, którego członów różnią się ilością atomów tlenu związanego:

- HCl — kwas chlorowodorowy.
- HClO — kwas podchlorawy.
- HClO_2 — kwas chlorawy.
- HClO_3 — kwas chlorowy.
- HClO_4 — kwas nadchlorowy.

Związki chloru i azotu.

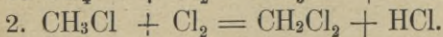
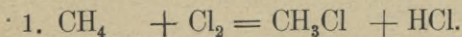
Chlor łączy się z azotem lecz tylko pośrednio i tworzy związek ciekawy, mający wzór

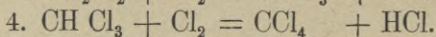
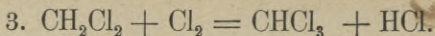
NCl_3 . Gdy przepuszczać będziemy chlor w postaci gazu przez roztwór amoniaku, jak to widzieliśmy wydziela się azot. Gdy użyjemy nadmiaru chloru powstaną krople płynu oleistego, który wybucha z przerażającą siłą przy dotknięciu; należy więc zachowywać najwyższą ostrożność przy manipulacjach nawet z najmniejszymi ilościami tego ciała. Charakter wybuchowy tego związku pochodzi stąd, że pierwiastki wchodzące w jego skład są słabo związane i rozkładają się na pierwiastki z nadzwyczajną gwałtownością.

Związki chloru i węgla.

Chlor i węgiel nie łączą się bezpośrednio ze sobą lecz pośrednio otrzymać można cztery związki rozmaite zawierające te pierwiastki. Jedną z najważniejszych reakcyi za pomocą których otrzymać możemy chlorki węgla polega na działaniu chloru na niektóre węglowodory, w których wodór może być zastąpiony atomem za atomem przez chlor.

Gaz błotny uledek może czterem następującym stadyom zastępowania wodoru przez chlor. Ostatnim stopniem tej reakcyi jest powstawanie czterochlorku węgla.





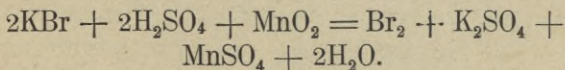
Własności tych i innych chlorków węgla opisane zostaną w chemii organicznej.

WYKŁAD XI.

Brom Br. 79.96.

Gęstość pary 79.96. Ciężar cząsteczkowy 159.92. Wzór cząsteczkowy Br₂. Pierwiastek ten podobny bardzo do chloru ze swych własności i związków, został odkryty przez Balarda w 1826 r. w solach otrzymanych przez wyparowywanie wody morskiej. Nie spotyka się on w przyrodzie w stanie wolnym i podobnie, jak chlor występuje jako związek sodowy i magnezowy w wodzie niektórych źródeł mineralnych. Jest on głównie produkowany z roztworów macicznych otrzymywanych z pokładów soli Sztasfurckich, zawierających znaczne ilości bromu. W celu otrzymania go korzysta się z faktu, że wolny chlor wydziela brom z jego związków z metalami, tworząc chlorki metaliczne. Brom uwolniony w ten sposób oddzielany jest przez wyklucanie roztworów z eterem, który rozpuszcza brom, tworząc czerwony roztwór. Po dodaniu wodzia-

nu potasu do tego roztworu eteru znika barwa, a brom łączy się z potasem tworząc bromek i bromian potasu. Po odparowaniu płynu pozostają sole, które po przepaleniu w celu rozłożenia bromianu mogą służyć za materiał surowy do otrzymania bromu. Brom może być otrzymany przez działanie kwasu siarkowego i dwutlenku manganu podobnie jak to miało miejsce przy otrzymywaniu chloru, wedle wzoru:



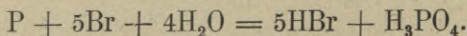
Brom jest to ciemny, czerwono-czarny płyn (jedyne pierwiastek obok rtęci płynny w zwykłej temperaturze); jego ciężar właściwy w 0° wynosi 3.188, marznie on w — 7° w czarną masę i wre w 59°. Posiada on ostry zapach drażniący zbliżony do chloru (bromos—woń), wdychany działa jako gwałtowna trucizna. 1 część bromu rozpuszcza się w 30 częściach wody w 15° C. I ten płyn posiada własności bielące, jednak słabsze niż chlor. Bielenie spowodowane zostaje przez utlenianie materii organicznej, gdy brom łączy się z wodorem wody i tworzy kwas bromowodorowy, odpowiadający własnościami chlorowodorowemu.

Gęstość pary bromu zmniejsza się w wysokiej temperaturze z 79.96 prawie do 53. Pochodzi to ztąd, że pewna ilość cząsteczek Br₂ dysocjuje się w atomy pojedyncze Br.

Kwas bromowodorowy HBr.

Gęstość 40.484. Ciężar cząsteczkowy 80.968.

Wodór i brom nie łączą się bezpośrednio wystawione na działanie światła słonecznego, lecz dają kwas bromowodorowy, gdy przepuszczają będziemy przez rurę porcelanową napełnioną platyną gąbczastą w żarze czerwonym. Kwas bromowodorowy otrzymywany bywa przez działanie kwasów (kwasu fosforowego) na bromki lub lepiej przez zetknięcie bromku i fosforu z wodą, co wywołuje gwałtowną reakcję wskutek powstawania kwasu bromowodorowego i fosforowego wedle wzoru:



Jest to gaz bezbarwny o silnie kwaśnym odczynie, dymiący na powietrzu wilgotnem; rozpuszcza się on w wodzie z łatwością. Wodny kwas bromowodorowy w stanie zgęszczonym wrze w 126° w ciśnieniu 760 mm. i zawiera 47.8% HBr. Dwie objętości gazu tego zawierają jedną objętość pary bromu w związku z jedną objętością wodoru. Kwas w roztworze wodnym zobojętnia zasady tworząc bromki i wodę. Gaz ten skrapla się w — 73°.

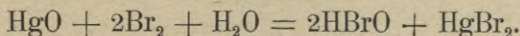
Reakcje rozpoznawcze kwasu bromowodorowego. Obecność tego kwasu da się stwierdzić przez powstanie osadu żółtawego z azotanem srebra; rozpuszcza się on z łatwością w amo-

niaku i w roztworze cyanku potasu. Rozpoznać go można również jako gaz brązowo-czerwony w czasie ogrzewania z dwutlenkiem manganu z kwasem siarkowym jego związków.

Kwasy tlenowe bromu.

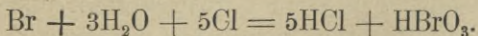
Nie znamy żadnych tlenków bromu. Z pośród kwasów tlenowych mamy tylko kwas podbromawy HBrO i kwas bromowy HBrO_3 .

Kwas podbromawy HBrO znany jest tylko w roztworze wodnym. Otrzymywany bywa on przez działanie wody bromowej na tlenek rtęci:



Bieli on barwniki roślinne podobnie jak i kwas podchlorowy, utleniając je i tworząc kwas bromowy. Brom daje z wapnem gaszonem analogiczny do wapna bielącego związek, który z wodą daje roztwór składający się z mieszaniny bromku wapnia i podbrominu wapnia.

Kwas bromowy HBrO_3 może być otrzymany przez działanie chloru na wodę bromową wedle wzoru:



I własności i skład jego odpowiadają własnościom i składowi kwasu chlorowego. Niektóre bromiany metali mogą być otrzymane, po-

dobnie jak odpowiednie chlorany przez działanie bromu na tlenki metaliczne w roztworze wodnym. Najlepsza metoda otrzymania bromianów metali alkalicznych (potasu i sodu) polega na nasyceniu roztworu zgęszczonego węglanu chlorem, dopóki dwutlenek węgla nie zacznie uchodzić, a następnie dodanie bromu; chlor uwalnia się, a pozostaje roztwór bromianu. Widać z tego, że brom zastępować może chlor w jego związkach tlenowych, ten zaś ostatni uwalniać może brom ze związków wodorowych. Bromiany ulegają rozkładowi przez działanie ciepła tak samo jak chlorany.

Jod. J. 126.9.

Gęstość pary 126.9. Ciężar cząsteczkowy 253.8. Wzór cząsteczkowy J_2 . Jod występuje w związku z metalami w wodzie morskiej i jest otrzymywany z popiołu roślin morskich (kelp), w którym występuje jako jodek sodu i magnezu. Został on odkryty w 1812 roku przez Courtois. Jod otrzymywany jest z kelpu w ten sam sposób, w jaki chlor i brom jest otrzymywany z bromków i jodków t. j. przez ogrzewanie ich z kwasem siarkowym i dwutlenkiem manganu. Obecnie jod otrzymywany jest przeważnie z tak zwanego „caliche“ t. j. surowego azotanu sodu znajdującego w Peru i Chili.

Roztwory maciczne otrzymywane przy fa-

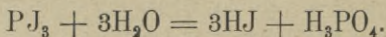
brykacyi saletry czystej Chilijskiej zawierają znaczne ilości jodu w postaci jodanu sodu. Jod jest to ciemno-fioletowy gaz, zgęszczający się w ciemno-szare kryształy, o pięknym połysku metalicznym. Jod topnieje w 115° C i wrze w 200° C. Ciężar właściwy jodu = 4.95; daje on znaczne ilości pary w temperaturze zwykłej i posiada zapach swoisty, zbliżony do chloru. Gęstość pary jodu w 700° C wynosi 126.9, co odpowiada wzorowi J_2 , lecz w temperaturze wyższej zmniejsza się ona i w 1400° C staje się stałą, wynoszącą 62.9 t. j. połowę wielkości pierwotnej. Dowodzi to, że para jodu w 1400° składa się z atomów wolnych jodu; wzór cząsteczkowy w tej temperaturze wyraża się przez J.

Woda rozpuszcza dość małe ilości jodu. Lecz w obecności jodków rozpuszczalnych rozpuszcza się on z łatwością, tworząc roztwór ciemno-brunatny lub czerwony: jest on rozpuszczalny z łatwością w alkoholu i daje roztwór czerwono-brunatny; równie łatwo rozpuszcza się w dwutlenku węgla i w chloroformie, nadając mu wspaniałą barwę fioletową. Jod nie posiada tak czynnych własności jak opisane powyżej dwa pierwiastki; roztwór jego nie bieli barwników organicznych; jod może być wydzielany i przez brom i chlor. Wolny jod tworzy związek charakterystyczny z krochmalem nadając mu piękne zabarwienie *niebieskie*. Jest to odczyn, służący do wykrycia najmniejszych jego ilości. W celu

stwierdzenia tego faktu dodaje się kroplę jodku potasu do rozrobionego dużą ilością wody krochmalu. Nie spostrzeżemy obecności zabarwienia na niebiesko przed wydzieleniem jodu z pomocą kropli lub dwu wody chlorowej, co wywołuje głębokie zabarwienie na niebiesko. Zabawienie to znika po ogrzaniu lub też po dodaniu nadmiaru wody chlorowej. Jod działa jako mocna trucizna; dawany w małych ilościach znajduje szerokie zastosowanie jako środek leczniczy.

Kwas jodowodorowy. HJ.

Gęstość pary 63.45. Ciężar cząsteczkowy 126.9. Jod i wodór łączą się ze sobą przez ogrzanie. Kwas jodowodorowy wydziela się przy działaniu rozcieńczonego kwasu siarkowego na jodek. Najlepiej i najłatwiej jednak otrzymać możemy tę substancję przez działanie jodku fosforu na wodę według wzoru:



Trójjodek fosforu i woda dają kwas jodowodorowy i kwas fosforowy,

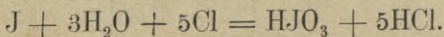
Kwas jodowodorowy jest to gaz bezbarwny o silnie kwaśnym odczynie, dymiący na powietrzu; rozpuszcza się on łatwo w wodzie, dając roztwór wrzący w 127° i zawierający 59% HJ. Gaz ten skrapla się w ciśnieniu i zestala się w —55° C.

Analiza gazu tego uwidacznia, że kwas jodowodorowy (podobnie jak i chlorowodorowy i bromowodorowy) składa się z jednej objętości wodoru i jednej objętości pary jodu, tworzących dwie objętości kwasu jodowodorowego.

Tlenki i kwasy tlenowe jodu.

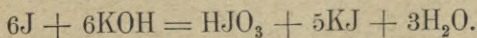
Stosunek jodu do alkaliów żrących jest ten sam, co i bromu, lecz powstałe jodyny są niestabile. Tworzy on jednak dwa kwasy stałe, kwas jodowy i nadjodowy, odpowiadające kwasowi chlorowemu i nadchlorowemu. Znany jest jeden tylko tlenek jodu o wzorze J_2O_5 .

Kwas jodowy HJO_3 . Kwas ten odpowiadający ściśle kwasowi chlorowemu może być otrzymany przez bezpośrednie utlenianie jodu zapomocą kwasu azotowego albo też przez działanie na jod wody chlorowej wedle wzoru:



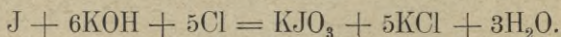
Jod, woda i chlor dają kwas jodowy i jodowodorowy.

Jodany alkaliczne powstają podobnie jak chlorany i bromiany, przez rozpuszczanie jodu w alkaliach żrących:



Jod i potas żrący dają jodan potasu, jodek potasu i wodę.

Cała ilość jodu przeistacza się w jodan, gdy przepuszczać będziemy do roztworu chlor w postaci gazu:

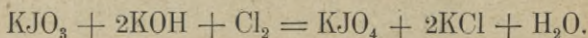


Jod, potas żrący i chlor dają jodan potasu, chlorek potasu i wodę.

Widzimy, że jod łączy się z tlenem i tworzy jodan łatwiej niż powstaje chloran z chloru. Jodany metalów alkalicznych rozkładają się przez ogrzewanie podobnie jak odpowiednie chlorany, wydzielając chlor i jodek, gdy jodany metali ciężkich wydzielają tlenki metaliczne, jod i tlen.

Pięciotlenek jodu czyli bezwodnik jodowy J_2O_5 jest otrzymywany w postaci białej masy krystalicznej przez ogrzewanie kwasu jodowego do 170° . W temperaturze wyższej rozkłada się on na jod i tlen.

Kwas nadjodowy, $HJO_4 + 2H_2O$ może być otrzymany z odpowiedniego kwasu nadchlorowego przez dodanie jodu. Jest to stałe ciało krystaliczne, białe, rozpadające się w czasie ogrzewania na pięciotlenek jodu, wodę i tlen. Sól potasowa tego kwasu jest bardzo podobna do odpowiednich nadchloranów i otrzymywana bywa przez przepuszczanie chloru przez roztwór jodanu i potasu żrącego:



Jod i azot. Atomy wodoru mogą być częściowo zastąpione w amoniaku przez jod. Związek powstający jest to proszek czarny, rozkładający się raptownie, gdy zostanie dotknięty w stanie suchym. Czasami wybucha on spontanicznie. Czysty jodek azotu $N_2H_3J_3$ jest otrzymywany przez działanie amoniaku na rozcieńczony roztwór jodu i potas żrący.

Fluor. F. 19.0.

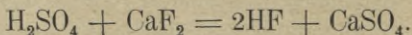
Gęstość 19.0. Ciężar cząsteczkowy 38.0. Wzór cząsteczkowy F_2 . Pierwiastek ten występuje w związku z wapniem, tworząc fluorek wapniowy czyli fluoryt CaF_2 , minerał krystalizujący się w sześciiany, spotykamy w Derbyshire. W dużych ilościach znajduje się on również w kryolicie ($3NaF + AlF_3$) — w mineralie Grenlandzkim. Znaleziono go również w znacznych ilościach w zębach zwierzęcych oraz we krwi zwierzęcej. Fluor może być wydzielony przez elektrolizę z bezwodnego kwasu fluorowodorowego, zawierającego cokolwiek fluorku potasu, zwiększającego przewodnictwo elektryczne. Elektrolizujemy w zupełnie suchych naczyniach miedzianych lub platynowych. Fluor wydziela się na biegunie dodatnim jako gaz bezbarwny, atakujący większość substancyj zarówno nieorganicznych jak i organicznych. Wodór, arsen, antymon, siarka, bor, żelazo i inne pierwiastki

podobnie jak korek, alkohol zapalają się niezwłocznie po zetknięciu się z tym gazem. Rozkłada on wodę, tworząc ozon i kwas fluorowodorowy. Nie działa on jednak na szkło suche. Fluor odznacza się tem, że nie tworzy związków z tlenem. W niskich temperaturach tworzy on płyn żółtawy, wrący w -87° .

Kwas fluorowodorowy HF.

Gęstość 10.004. Ciężar cząsteczkowy 20.008.

Gaz ten odpowiada własnościami związkom wodorowym trzech poprzednich pierwiastków i może być otrzymany w podobny sposób przez działanie kwasu siarkowego na fluorek wapnia:



Kwas siarkowy i fluorek wapnia dają kwas fluorowodorowy i siarczan wapnia.

Kwas fluorowodorowy w postaci gazu otrzymywany być winien w naczyniach ołowianych lub platynowych, gdyż szkło zostaje nadgryzione niezwłocznie przez parę.

Gaz ten bezbarwny dymi mocno na powietrzu. Płyn bezwodny może być otrzymany przez destylację kwaśnego fluorku potasu KF.HF i wpuszczanie gazu powstałego do retorty platynowej ochłodzonej do -20° C. Wre on w $19^{\circ}5$ C i działa nadzwyczaj energicznie na skórę, wywołując rany bolesne. I para tego kwasu jest

również niebezpieczna z powodu energii działania. Zetknięty z wodą zgęszczony kwas rozpuszcza się sycząc; kwas wodny osiąga stały punkt wrzenia w zwykłym ciśnieniu atmosferycznym, gdy ciecz zawiera 37% HF.

Najznakomitsza własność kwasu fluorowodorowego polega na wyżeraniu szkła: pochodzi to stąd, że fluor tworzy z krzemem zawartym w szkłe związek lotny noszący nazwę cztero-fluorku krzemu. (p. str. odp.). Rysunki te służą nadzwyczaj czułym dowodem obecności fluoru i wykonywane są w bardzo prosty sposób: przez pokrywanie szkła od zegarka cienką warstwą wosku, usunięcie małej jego części zapomocą ostrego końca i wystawianie tego szkiełka na czas krótki na działanie pary kwasu fluorowodorowego, wydzielanego przez substancję badaną pod wpływem działania kwasu siarkowego w małym naczyniu ołowianem. Gdy usuniemy wosk zapomocą terpentyny zauważymy powstałe na szkłe rysy, wywołane przez działanie kwasu fluorowodorowego. Roztwór kwasu fluorowodorowego w wodzie służy do wytrawiania szkła. Fluoryt znajduje zastosowanie w metalurgii jako topnik; stąd pochodzi nazwa (fluor: płynę).

Pierwiastki opisanej grupy posiadają pewne cechy sobie właściwe i pewien stosunek wzajemny, wyrażający się w stopniowaniu własności. Fluor i chlor są to gazy, brom — płyn, jod zaś

ciało stałe w temperaturze zwykłej. Ciężar właściwy chloru płynnego wynosi 1.33, bromu, 2.97, jodu zaś 4.95. Płynny chlor jest przezroczysty, brom — cokolwiek, jod zaś nieprzezroczysty. Waga bromu równa się prawie połowie sumy wag chloru i jodu $\frac{35.45 + 126.9}{2} = 81.17$. Ogólnem

swem zachowaniem się chemicznem brom zajmuje miejsce pośrednie między obu pierwiastkami pozostałymi. Własności odróżniające substancje te od reszty pierwiastków, polegają na tworzeniu związków wodoru, zawierających równe objętości wchodzących w skład gazów bez zmniejszenia objętości.

WYKŁAD XII.

Siarka, S. 32.06.

Siarka spotykana jest w przyrodzie w stanie wolnym i jako związek. W stanie wolnym występuje ona w niektórych krajach wulkanicznych, szczególnie w Sycylii i Islandyi. Kryształizuje się ona w żółte przezroczyste kryształy w postaci oktaedrów rombów (fig. 46). Występuje ona w związku z wieloma metalami, tworząc siarczki, które są zwykłemi rudami mającemi znaczenie hutnicze. PbS siarczek oło-

wiu, błyszcz ołowiu lub galena; ZnS — siarczek cynku czyli blenda; CuS — siarczek miedzi są to związki służące za materiał surowy do otrzymywania metali wspomnianych. Znajdowaną jest siarka w związku z żelazem w dużych ilościach w postaci pirytów FeS_2 , nie mających jednak wartości jako rudy żelazne. Siarka spotyka się również w stanie związania z metalami



Fig. 46.

mi i tlenem i tworzy klasę soli zwanych siarczanami np.: siarczan wapnia czyli gips $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, siarczan baru czyli szpat ciężki BaSO_4 , siarczan sodu, czyli sól glauberska $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ występują w bardzo znacznych ilościach. Siarka występuje również w związku z wodorem w postaci gazu, noszącego nazwę siarkowodoru H_2S w wodzie niektórych źródeł np. w Busku.

W celu otrzymania czystej siarki umieszczamy minerały surowe, zawierające surową siar-

kę, zmieszaną z zanieczyszczeniami ziemistemi do okrągłych zagłębień w ziemi, mających średnicy dwa do trzech metrów i pół metra głębokości. Podkłada się ogień do środka z wieczora, zrana zaś otrzymać można znaczną ilość siar-

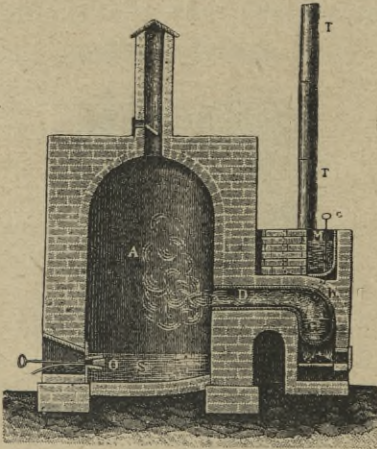


Fig. 47.

ki płynnej zebranej na dnie dziury. Proces ten idzie dalej dopóki cała masa nie ulegnie przepaleniu. Sposób ten daje możliwość otrzymania trzeciej części zaledwie zawartej w materyale surowym siarki. Dwie trzecie wypalają się i tworzą chmury z dwutlenku siarki. Ta siarka surowa ulega jeszcze destylacji przez zbieranie pary w komorach wyobrażonych na fig. 47. O ile

gazy siarki ostudzone zostaną poniżej punktu topnienia, zestala się ona w postaci proszku krystalicznego zwanego kwiatem siarkowym, podobnie jak para wodna ostudzona poniżej punktu zamarzania osadza się w postaci śniegu. Siarka ogrzana powolnie topnieje i może być odlaną w kawałki i znaną jest jako siarka w kawałkach. Siarka otrzymywaną jest również z odpadków siarczku wapnia powstającego w wielkich masach przy produkcyi sody.

Siarka istnieje w trzech odmianach: pierwsza jest ta w jakiej siarka krystalizuje się w przyrodzie; inne dwie otrzymywane są przez topienie siarki. Gdy siarkę stopioną ostudzimy powolnie krystalizuje się ona w długie kryształy pryzmatyczne iglaste, różniące się znacznie kształtem od kryształów naturalnych. Posiadają one ciężar właściwy 1.98; kryształy siarki naturalnej zaś 2.07. To kryształy przejrzyste zmętnieją po leżeniu na powietrzu w ciągu kilku dni. Rozpadają się one na drobne kryształy kształtu oktaedrycznego, stałej formy. Trzecia odmiana allotropowa siarki może być otrzymana przez wylanie ogrzanej do 230° siarki do zimnej wody. Siarka przybiera wtedy postać ciągliwą podobną do kauczuku o ciężarze właściwym 1.96. Ta forma siarki nie jest jednak trwała; po kilku godzinach w temperaturze powietrza masa przybiera zwykłą postać krystaliczną, a po ogrzaniu do 100° zmienia swą postać krystaliczną

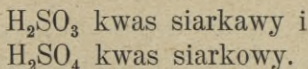
podnosząc temperaturę raptownie do 111° C. Te odmiany specjalne występują w czasie ogrzewania siarki: topnieje ona w 115° i staje się ruchliwym płynem jasno żółtym. Z wzrostem temperatury płyn przybiera barwę ciemną i staje się ciastowaty, tak że w 230° daje się z trudnością wyjąć z naczynia; ogrzany do 250° C, staje się znów płynem do osiągnięcia 440° , gdy zaczyna wrzeć i wydzielać parę czerwoną.

Siarka jest to substancja palna; ogrzana na powietrzu lub w tlenie pali się ona niebieskawym płomieniem; łącząc się z tlenem w dwutlenek siarki, SO_2 , (zwany bezwodnikiem siarkawym), wydzielający się w postaci gazu, posiadający znany duszący zapach. Siarka łączy się bezpośrednio z chlorem, węglem i większością pierwiastków, gdyż niektóre metale palą się w niej jak w tlenie i tworzą siarczki. Siarka nie rozpuszcza się w wodzie i większości rozpuszczalników organicznych, lecz obie postaci krystaliczna naturalna, i sztuczna rozpuszczają się z łatwością w dwusiarczku węgla CS_2 , bezpostaciowa zaś nie jest rozpuszczalna w tej cieczy. Wydzielona z dwusiarczku węgla siarka krystalizuje się w kształtach naturalnych oktaedrycznych.

W temperaturach wysokich gęstość pary siarki wynosi 32.06, a wzór cząsteczkowy S_2 ; w temperaturach niższych gęstość pary jest znacznie niższą.

Związki siarki i tlenu.

Siarka tworzy z tlenem dwa związki, należące do tlenków kwasowych, t. j. do takich które dają kwasy po zetknięciu się z wodą. Są to dwutlenek siarki SO_2 i trójtlenek siarki SO_3 dające



Prócz nich znane są S_2O_3 i S_2O_7 . Istnieje prócz tych dwu jeszcze sześć kwasów tlenowych siarki, lecz nie znamy odpowiadających im tlenków.

Następujący spis podaje skład 11 kwasów tlenowych siarki; 1, 2 i 8 są to związki najważniejsze; pozostałe są mało zbadane i nie mają znaczenia większego w przemyśle. Związki te uwidaczniają prawo stosunków wielorakich odkryte przez Daltona.

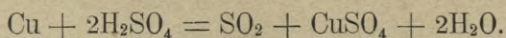
Kwasy tlenowe siarki.

1. Kwas siarkawy	H_2SO_3 .
2. Kwas siarkowy	H_2SO_4 .
3. Kwas tiosiarkowy	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
4. Kwas pyrosiarkowy	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$.
5. Kwas dwutlionowy	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$.
6. Kwas trójtlionowy	$\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$.

7. Kwas czterotionowy	$H_2S_4O_6$.
8. Kwas pięciotionowy	$H_2S_5O_6$.
9. Kwas persiarkowy	$H_2S_2O_8$.
10. Kwas nadsiarkowy	H_2SO_5 .
11. Kwas podsiarkawy	H_2SO_2 .

Dwutlenek siarki czyli bezwodnik siarkowy SO_2 .

Gęstość 32.03. Ciężar cząsteczkowy 64.06.
 Gaz ten powstaje w czasie spalania siarki i wydzielą się w wielkich ilościach z kraterów wulkanicznych. Otrzymywać go można z łatwością i wygodą na małą skalę przez usuwanie pierwiastków wody i dodatkowego atomu tlenu z kwasu siarkowego przez ogrzewanie go z miedzią metaliczną lub rtęcią:



Miedź i kwas siarkowy dają dwutlenek siarki, siarczan miedzi i wodę.

Gaz wydzielający się zostaje płukany w celu oczyszczenia i zebrany ponad rtęcią. Jest to gaz bez barwy o duszącym zapachu palącej się siarki. Jest on 2.211 razy cięższy od powietrza i skrapla się w ciecz bezbarwną zapomocą ostudzenia do -8° w zwykłym ciśnieniu atmosferycznym. Ochłodzony poniżej $-76^\circ C$ płyn ten zamarza w ciało przezroczyste. Przyrząd służący do skraplania gazu wyobrażony jest na fig. 48. Składa się on ze zwykłej kolby o dnie okrąg-

głem, płuczki, połączonej z chłodnicą naładowaną mieszaniną chłodzącą z soli kuchennej i śniegu lub lodu miękkiego. Gaz skrapla się i ścieka do małej kolbki, umieszczonej niżej również w mieszaninie chłodzącej. Gdy zbierzemy dostateczną ilość mieszaniny, możemy zatopić szyjkę kolbki na dmuchawce i zachować skroplony

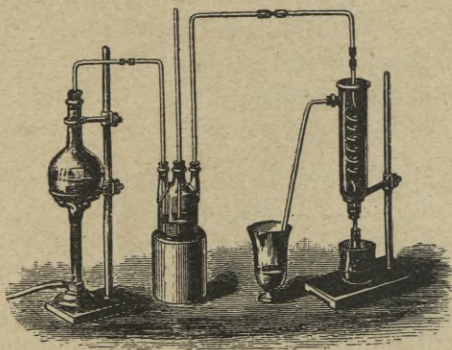


Fig. 48.

dwutlenek siarki. Płyn ten ulatnia się szybko na powietrzu, wydziela tak znaczne ilości ciepła że spowoduje obniżenie temperatury do -50° C. Da się to z łatwością uwidocznić przez umieszczenie w pewnej ilości tego płynu kulki termometru spirytusowego, owiniętej w watę.

Dwutlenek siarki podobnie jak i inne gazy skroplone z łatwością uchyla się znacznie od

prawa ciśnienia Boyle-Mariotta, zajmując w jednakich zwiększeniach ciśnienia mniej miejsca niż powietrze w tych samych warunkach; różnica ta staje się tem większą im niższą jest temperatura.

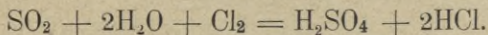
Objętość gazu tego, powstającego przez spalanie siarki jest ściśle równą objętości tlenu spalonego. Gdy więc gęstość dwutlenku siarki wynosi 32.03, 22.2 litry tego gazu ważą 64.06 gr i zawierają 32.03 (22.2 litry) tlenu i 32.03 grama siarki. Ciężar cząsteczkowy wynosi $32.03 \times 2 = 64.06$, a więc wzór SO_2 .

Dwutlenek siarki rozpuszcza się w wodzie z łatwością. Jedna objętość wody w 10°C rozpuszcza 51.38 objętości, a w 20°C 39.37 objętości tego gazu. Roztwór gazu tego w wodzie tworzy kwas siarkawy, H_2SO_3 podobnie jak roztwór dwutlenku węgla jest kwasem węglowym. Lecz kwas ten rozkłada się przez gotowanie. Ulatnia się dwutlenek siarki, a woda zamienia się w parę. Gdy ostudzimy roztwór dwutlenku siarki poniżej 5°C wydzieli się kwas siarkowy uwodniony w postaci kryształów w składzie $\text{H}_2\text{SO}_3 + 14\text{H}_2\text{O}$.

Kwas siarkawy tworzy szereg soli noszących nazwę siarczynów. Sole te rozkładają się z łatwością przez mocne kwasy, a dwutlenek siarki wydziela się w postaci gazu. Związek ten znajduje zastosowanie szerokie jako środek

bielący, szczególnie do jedwabiu i wełny, które nie mogą być bielone zapomocą chloru.

W czasie bielenia, dwutlenek siarki działa wprost przeciwnie jak chlor. Łączy się on z tlenem wody w obecności barwnika, tworzy kwas siarkowy i uwalnia wodór, który działa na barwnik odtleniając go w substancję bez barwy. Dwutlenek siarki działa więc jako środek odtleniający, gdy chlor bieli przez utlenianie. Podobnie i działanie jego jako antychloru polega na tworzeniu kwasów siarkowego i solnego wedle wzorów:



Wielkie znaczenie posiada dwutlenek siarki w produkcyi kwasu siarkowego i w tym celu wytwarzane są wielkie ilości tego produktu.

Kwas siarkowy H_2SO_3 podobnie jak i kwas węglowy są kwasami dwuzasadowymi t. j. posiadają po dwa atomy, które są zdatne do zastąpienia przez metale. Istnieją dwie klasy soli: tak zwane sole kwaśne, w których jeden tylko atom wodoru został zastąpiony przez metal i sole obojętne w których oba atomy zastąpione są przez metal. Kwaśny siarczyn potasu KHSO_3 jest solą kwaśną, a siarczyn potasu K_2SO_3 jest solą obojętną. Podobnież mamy kwaśny węglan potasu KHCO_3 i obojętny węglan potasu K_2CO_3 . Trójtlenek siarki S_2O_3 jest to niebieskie ciało

krystaliczne otrzymywane przez dodawanie kwiatu siarkowego do trójtlenku siarki SO_3 .

Siedmiotlenek siarki S_2O_7 i nadsiarczan. Siedmiotlenek siarki jest to płyn oleisty otrzymywany przez działanie silnego prądu elektrycznego na mieszaninę trójtlenku siarki i tlenu. Tlenek ten rozkłada się przez wodę, a kwas odpowiedni $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ nie był dotąd nigdy otrzymany. Sole jego noszące nazwę nadsiarczanów są jednak znane i stanowią potężne środki utleniające. Nadsiarczan potasu $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ powstaje przez elektrolizę kwaśnego siarczanu potasu i wydzieła tlen w czasie ogrzewania.

WYKŁAD XIII.

Trójtlenek siarki, bezwodnik siarkowy SO_3 .

Gęstość pary 40.03. Ciężar cząsteczkowy 80.06. Dwutlenek siarki nie łączy się bezpośrednio z tlenem w warunkach zwykłych i nie tworzy trójtlenku siarki SO_3 . Lecz gdy gazy suche przepuszczać będziemy przez ogrzaną gąbkę metaliczną, związek następuje i powstają gęste gazy białe trójtlenku, zgęszczające się w długie pryzmy białe w punkcie topnienia w 15°C i wrzenia w 46° . Czasem pryzmy te przeistaczają się

w długie igły jedwabiste, topniejące w 50° C i twardniejące stopniowo w odmianę pryzmatyczną. Trójtlenek daje parę bezbarwną, która rozkłada się w czasie przechodzenia przez rurki ogrzane do żaru czerwonego na dwie objętości dwutlenku siarki i jedną objętość tlenu. Trójtlenek siarki nie czerwieni niebieskiego papierka lakmusowego i może być trzymany w suchych palcach bez bólu. W zetknięciu z wodą obie substancje łączą się ze sobą z wielką energią, sycząc jak rozpalone żelazo, tworząc kwas siarkowy H_2SO_4 . Związek powstały w ten sposób nie może być rozłożony na wodę i trójtlenek siarki przez gotowanie. Trójtlenek może być otrzymany przez destylowanie dymiącego kwasu siarkowego $H_2S_2O_7$.

Kwas siarkowy, H_2SO_4 .

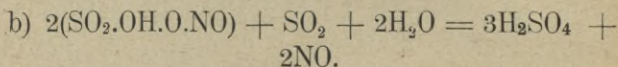
Związek ten jest najważniejszy i najużyteczniejszy ze znanych kwasów. Prawie wszystkie inne kwasy wyrabiane są z jego pomocą i z tego powodu znajduje on szerokie zastosowanie w przemyśle i rzemiosłach do najrozmaitszych celów. Słusznie rzecz można, że rozwój przemysłu danego kraju da się mierzyć przez ilość konsumowanego kwasu siarkowego.

Kwas siarkowy otrzymywany był pierwotnie przez destylację związków żelaza, tlenu, siarki i wody, zwanych siarczanem żelaza czyli wi-

tryolem zielonym. Kwas otrzymywany w ten sposób znany jest jako dymiący kwas Nordhauzeński i posiada skład $H_2SO_4 + SO_3$ czyli $H_2S_2O_7$, noszący nazwę kwasu pyrosiarkowego.

Produkcya kwasu siarkowego. Powyższy sposób fabrykacyi został wkrótce zastąpiony przez następującą metodę odpowiedniejszą, polegającą na fakcie, że dwutlenek siarki nie łączy się z wolnym tlenem i wodą bezpośrednio; łączy się on z łatwością gdy tlen występuje w związku z azotem w postaci trójtlenku azotu N_2O_3 i utlenia dwutlenek siarki SO_2 w SO_3 . Tworzenie się kwasu siarkowego objaśnia się w sposób następujący. Przedewszystkiem dopuszczany kwas azotowy lub bezwodnik azotowy utlenia częścią swego tlenu bezwodnik siarkowy, przechodząc w tlenek azotu (NO). Powstaje wtedy kwas nitrosylo-siarkowy (kryształy komorowe) wedle wzoru:

a) $2SO_2 + 2NO + 3O + H_2O = 2(SO_2.OH.O.NO)$,
a ten z nadmiarem SO_2 i pary wodnej, tworząc kwas siarkowy oddaje napowrót NO:



A więc główne stadya procesu dadzą się wyrazić przez:

1) Wytwarzanie bezwodnika siarkowego:
 $S + O_2 = SO_2$;

2) Utlenianie SO_2 na kwas nitrosylo-siarkowy (równanie a) i rozkład kwasu nitrosylo-siarkowego na kwas siarkowy i tlenki azotu (równ. b).

Proces ten wykonywany jest na wielką skalę w komorach (objętości 50000 a nawet

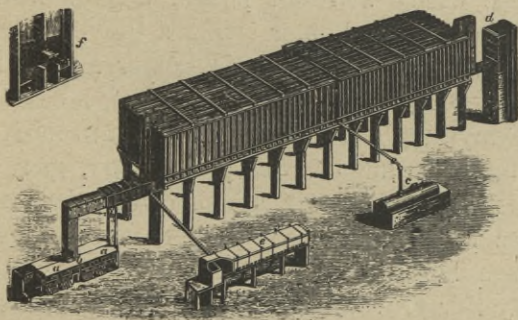


Fig. 49.

100000 stóp sześciennych), zrobionych z blachy ołowianej, zawieszonych na drewnianym szkieletcie z belek. Fig. 49 wyobraża rzut oka na taką instalację z wysokości lotu ptaka. Komory ołowiane, które wyobrażone są na rysunku połączone są szerokimi rurami z ołowiu, a gazy przechodzą z pierwszej do drugiej komory i ulegają starannemu zmieszaniu. Dwutlenek siarki produkowany jest przez spalanie siarki w strumieniu powietrza, lub przez prażenie minerałów znanych piritami (związek siarki i żelaza FeS_2) w piecach o odpowiedniej budowie (a a). Siarka

zawarta w pirytach wypala się i produkty gazowe unoszą się wraz z powietrzem do komór, a tlenek żelaza Fe_2O_3 pozostaje w piecu. Wążka rura (b), zawierająca saletrę umieszczoną jest w części centralnej pieca gdzie, sól ta ulega rozkładowi przez działanie trójtlenku siarki. Powstaje wtedy siarczan potasu a gazy azotowe przechodzą do komór wraz z innymi gazami. Wpuszczane są również do komór i strumienie pary w różnych punktach z kotła (c), a ciąg stały utrzymywany jest zapomocą komina tu na rysunku umieszczonego za wieżą (d). Dymy, gazy i powietrze, wychodzące z komór przechodzić muszą przez wieżę (d) i spotykają się tu ze strumieniem kwasu zgęszczonego, który zgęszcza w sobie wszystkie prawie gazy kwaśne przed trafieniem ich do komina. Powstający kwas siarkowy osiada na dno komór i gdy proces idzie prawidłowo, spływa on bez przerwy, mając ciężar właściwy 1.60. Gęstość jego stwierdzić można zapomocą przyrządu wyobrażonego przez (f). Gazy uchodzące z komór nie powinny zawierać nic oprócz azotu i nieznacznych ilości tlenku azotu. W celu otrzymania z tego surowego — czystego kwasu siarkowego H_2SO_4 usunąć należy nadmiar wody przez odparowanie. Idzie to na wielką skalę najpierw przez ogrzewanie kwasu komorowego w ołowianych skrzyniach krytych (e) dopóki ciężar właściwy nie podniesie się do 1.72. Kwas ten nosi nazwę oleju brunatnego czyli witryolu

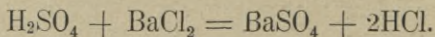
handlowego. Następnie rozpoczyna się zgęszczanie w naczyniach ze szkła lub platyny (gdyż miedź ulega działaniu zgęszczonego kwasu), dopóki nie otrzymamy maksimum mocy i ciężaru właściwego. Kwas siarkowy otrzymany w ten sposób jest to gęsty płyn oleisty wrący koło 338° i zamarzający w $10^{\circ}5$ o ciężarze właściwym 1.854. Łączy się on z wodą z wielką pożądlivością, pochłania szybko wilgoć z powietrza. W laboratoriach używany jest jako materia osuszająca. Wydziela się wielka ilość ciepła gdy kwas ten zostanie zmieszany z wodą. Uważać należy, aby płyny te mieszane były stopniowo i aby wlewać kwas do wody, nie zaś odwrotnie, gdyż inaczej mieć może miejsce wybuch niebezpieczny. Niektóre substancje organiczne np. cukier i drzewo rozkładają się najzupełniej przez kwas siarkowy i zwęglają, gdy inne np. alkohol, kwas szczawiowy i mrówkowy rozkładają się wskutek pochłaniania przez kwas ten składników wody.

Jedna cząsteczka kwasu siarkowego łączy się z jedną cząstką wody i tworzy związek $H_2SO_4 + H_2O$, który może być otrzymany w stanie czystym przez ochładzanie mieszaniny kwasu i wody o ciężarze właściwym 1.78 poniżej $-70^{\circ} C$; w temperaturze tej powstają kryształy rombów kwasu uwodnionego. Handlowy kwas siarkowy zawiera często wielkie ilości zanieczyszczeń, szczególnie siarczanu ołowiu z komór, ar-

senu z pirytów, zarówno jak i kwasu azotowego i niższych tlenków azotu. W celu uwolnienia kwasu od tych zanieczyszczeń musi on ulegć destylacyi i poddać się innym operacyom, które tu jednak nie będą opisywane.

W ostatnich lat dziesiątkach wielkie ilości kwasu siarkowego są robione podług metody kontaktowej. Gazy, pochodzące z prażaków pirytowych, uwolnione od arsenu i przepuszczane przez ogrzaną gąbkę platynową dają trójtlenek siarki, który wchłaniany jest przez wodę lub kwas siarkowy. Gdy przeciwnie kwas puszcza-ny zostanie kroplami na powierzchnię ciała ogrzanego do żaru czerwonego następuje zmiana odwrotna — powstaje: dwutlenek siarki, tlen i para.

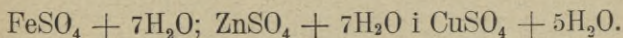
Kwas siarkowy jest dwuzasadowy, a więc z metalami alkalicznymi tworzy kwasy dwuzasadowe, a mianowicie kwaśny siarczan potasu KHSO_4 i obojętny siarczan potasu K_2SO_4 . Siarczan baru i ołowiu nie rozpuszczają się w wodzie. Obecność kwasu siarczanego może być stwierdzoną na tej podstawie. Parę kropel chlor-ku baru w obecności kwasu solnego wywołują biały osad siarczanu baru natychmiast w razie obecności najmniejszych ilości kwasu siarkowego lub jego soli rozpuszczalnych:



Siarczany wapnia, strontu, rtęci i srebra

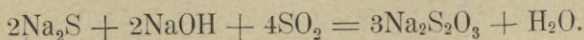
nie bardzo obficie rozpuszczają się w wodzie, inne zaś siarczany rozpuszczają się z łatwością.

Niektóre siarczany krystalizują się bez wody np. K_2SO_4 — siarczan potasu; $BaSO_4$ — siarczan baru i Ag_2SO_4 — siarczan srebra. Inne tworzą kryształy, zawierające wodę zwaną *wodą krystalizacyjną*. Kryształy siarczanu żelaza czyli witryolu zielonego i siarczanu cynku czyli witryolu białego zawierają siedem cząsteczek wody w stanie stałym; siarczan miedzi czyli witryol niebieski zawiera pięć cząsteczek:



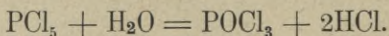
Kwas triosiarkowy, $H_2S_2O_3$.

Kwas ten nie jest znany w stanie wolnym. Wzór tiosiarczanu sodu wyraża się przez $Na_2S_2O_3$; zawiera on również 5 cząsteczek wody krystalicznej. Jest on używany przy fotografii w celu utrwalania, gdyż sól ta posiada zdolności rozpuszczania soli srebra, które nie uległy działaniu światła. Ta sól pożyteczna, znana powszechnie jako podsiarczyn sodu otrzymywaną jest przez przepuszczanie strumienia dwutlenku siarki przez mieszaninę siarczku sodu i wodzianu sodu i oczyszczenie otrzymanego tiosiarczanu przez krystalizację:

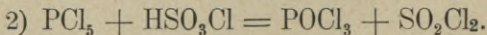
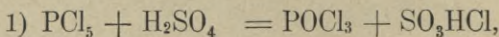


Rozkłada się on w kwasach rozcieńczonych, wydzielając dwutlenek siarki i osadzając siarkę.

Dwutlenek siarki łączy się bezpośrednio nie tylko z tlenem tworząc SO_3 , lecz może tworzyć z chlorem związek SO_2Cl_2 dwutlenek siarki tlenochlorek. Bezwodnik siarkowy łączy się nie tylko z wodą dając kwas siarkowy H_2SO_4 lecz i z jedną cząsteczką HCl tworząc kwas chloro-sulfonowy czyli chloro-siarkowy HClSO_3 . Substancja ta ma pewne znaczenie, gdyż powstaje ona wskutek działania warunków wspólnych wielu ciałom, które zastępują jeden lub kilka ze swych atomów wodoru przez jeden lub kilka rodników. Gdy złączymy wodę i jeden ze związków fosforu z chlorem noszący nazwę pięciochloru fosforu, otrzymamy chlorowódór i tlenochlorek fosforu.



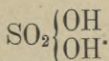
Gdy pięciochlorek fosforu dodany zostanie do zgęszczonego kwasu siarkowego reakcja podobna zajdzie w dwu fazach:



Widzimy tu, że w obu tych reakcjach uchodzi jeden atom wodoru i jeden atom tlenu,

a 1 atom Cl zajmuje miejsce grupy OH (noszącej nazwę *wodorotlenku*).

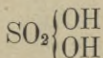
Kwas siarkowy może być rozpatrywany jako dwie cząsteczki wody w których dwa atomy wodoru zastąpione zostały przez grupę SO_2 , zwaną *sulfurylem*:



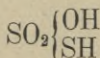
Wyrażając zgodnie z tym wzorem, możemy z łatwością zrozumieć stosunek wzajemny związków pochodnych trójtlenku siarki:



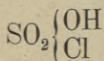
Trójtlenek siarki.



Kwas siarkowy.



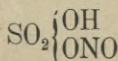
Kwas tiosiarkowy.



Kwas chlorosiarkowy.
- 11 - *chlorosulfonowy.*



Chlorek sulfurylu.



Kwas nitrosylosiarkowy.
(Kryształy komorowe).

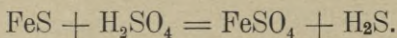
Związki siarki i wodoru.

Znane są dwa z nich, a mianowicie siarkowodór H_2S i dwusiarczek wodoru H_2S_2 .

Siarkowodór, H_2S .

Gęstość 17.038. Ciężar cząsteczkowy 34.076.
Gaz ten powstaje, gdy przepuszcząć będziemy

wodór przez siarkę wrącą, lecz najdogodniej otrzymywany jest przez działanie rozcieńczonego kwasu siarkowego na siarczek żelaza FeS, gdy powstaje siarczan żelaza:



Dwa atomy wodoru zmieniają miejsce z jednym atomem żelaza. Fig. 50 wyobraża odpo-



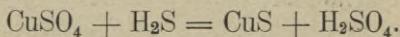
Fig. 50.

wiedni kształt aparatu do wyrobu i oczyszczenia tego gazu. Może on być zbierany ponad ciepłą wodą i jest gazem bezbarwnym, posiadającym zapach zgniłych jajek. Pali się on niebie-

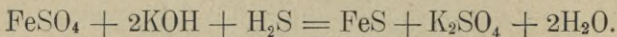
skawym płomieniem, tworząc wodę i dwutlenek siarki. Wdychany działa on trująco na organizm ludzki i zwierzęcy nawet w wielkim rozcieńczeniu powietrzem. Siarkowodór rozpuszcza się w wodzie w wielkich ilościach, nadając jej zapach swoisty i słabo kwaśną reakcję. Jedna objętość wody rozpuszcza w 0° C 4.37 objętości gazu tego, gdy w 15° C tylko 3.23 objętości. W temperaturze -62° C gaz ten skrapla się w ciecz bezbarwną, ruchliwą, która ostudzona dalej do -85° C zamarza w masę przezroczystą podobną do lodu. W ciśnieniu prawie siedemnastu atmosfer gaz ten skrapla się w temperaturze zwykłej powietrza. Siarkowodór spotyka się w przyrodzie w stanie wolnym w gazach wulkanicznych i w wodzie niektórych źródeł. Wody Buskie i Akwisgrańskie odznaczają się tą własnością. Powstaje on również przez gnicie materii organicznych np. białka zwierzęcego, białka jajek, zawierającego siarkę; powstaje on również przez odtlenianie siarczanów w obecności rozkładającej się materii organicznej. Skład siarkowodoru może być stwierdzony przez ogrzewanie małego kawałka cyny metalicznej w znanej objętości gazu; powstaje wtedy siarczek cyny i uwalnia się wodór. Rozkładanie gazu przez platynowy drut ogrzany do czerwoności, gdy cała ilość siarki wydziela się a wodór uwalnia się w postaci gazu. W obu wypadkach objętość wodoru otrzymanego przez roz-

kład równa się objętości siarkowodoru użytego do doświadczenia. Gęstość gazu wynosi 17.038 22.2 litry jego ważące 34.076 gramów zawierają 2 gramy wodoru i 32.06 grama siarki. Ciężar cząsteczkowy gazu tego wynosi 34.076, a więc wzór jest H_2S .

Siarkowódór jest to odczynnik ceniony w laboratorium, gdyż daje on możność rozdzielania metalów na grupy. Gdy przepuszczać będziemy strumień gazu tego przez roztwór soli miedzi, do którego dodamy nieznaczną ilość kwasu, otrzymamy niezwłocznie osad siarczku miedzi:



Gdy uczynimy to samo z roztworem soli żelaza, nie otrzymamy takiego osadu, gdyż siarczek żelaza rozpuszcza się w kwasie; jednak dodanie wodzianu strąca natychmiast siarczek żelaza:



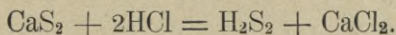
Możemy w ten sposób podzielić metale na grupy: 1-o takie, które podobnie jak miedź strącają się za pomocą siarkowodoru z kwaśnego roztworu: *grupa miedzi*, 2-o te, które nie osiadają przez działanie siarkowodoru w roztworze kwaśnym lecz strącają się w alkalicznym: jest to *grupa żelaza*; do trzeciej, czwartej i piątej należą te, które w żadnym wypadku nie strąca-

ją się za pomocą odczynników powyższych w stanie siarczków, gdyż są one rozpuszczalne w wodzie, kwasach i wodzianach. (Do grupy tej należą metale alkaliczne i ziemie alkaliczne).

Siarkowódór daje się rozpoznać z łatwością po zapachu swoistym i po pięknym zabarwieniu purpurowem, jakie daje on z roztworem alkalicznym nitroprusydku sodu, wydzielanym również przez siarczek sodu i potasu.

Dwusiarczek wodoru, H_2S_2 .

Związek ten otrzymać można przez wlanie roztworu dwusiarczku wapnia do kwasu solnego.



Ciecz oleista spada na dno naczynia; jest to wspomniane ciało. Dwusiarczek wodoru bardzo jest podobny do dwutlenku wodoru w wielu własnościach. Posiada on zapach swoisty, bieli i rozpada się z łatwością na siarkę i siarkowódór.

Dwusiarczek węgla, CS_2 .

Gęstość pary 38.06. Ciężar cząsteczkowy 76.12. Gdy przepuszczać będziemy parę siarki przez ogrzany do czerwoności węgiel, powstanie związek lotny CS_2 , który może skroplić się w ciężki płyn bezbarwny, o swoistym niemiłym

zapachu, o punkcie wrzenia w 46° i ciężarze właściwym 1.292. Dwusiareczek węgla jest łatwo palny; para jego zapala się w 149° C po zmieszaniu z powietrzem i daje dwutlenek węgla i dwutlenek siarki. Nie rozpuszcza się on w wodzie i służy za rozpuszczalnik gumy, kauczuku, siarki i fosforu. Para jego jest jednak bardzo trująca; musi on być używany z zastosowaniem wszelkich ostrożności. W stanie zupełnie czystym posiada on miły zapach eteryczny; niemiły zapach odczynnika handlowego spowodowany jest przez zanieczyszczenie.

Chlor i siarka. Pierwiastki te łączą się bezpośrednio i tworzą związki SCl_4 , SCl_2 i S_2Cl_2 . Powstają one w czasie przepuszczania strumienia chloru przez siarkę stopioną. Są to płyny lotne. Czterochlorek istnieje tylko w temperaturach niższych od -22° C i rozkłada się w SCl_2 i Cl_2 ; ten ostatni rozkłada się w czasie gotowania na $S_2Cl_2 + Cl_2$.

Sześćciufluorek siarki SFl_6 powstaje jako gaz bezbarwny w czasie przepuszczania fluoru przez siarkę. Rozpuszcza się on nieznacznie w wodzie, jest nierozkładny przez wodzian potasu i wogóle jest to związek mało ruchliwy, rozkładający się jednak przez ogrzanie z sodem metalicznym.

Wybitna analogia istnieje między opisanymi związkami siarki i tlenu:

Woda H_2O ,	Siarkowodór H_2S ,
Dwutlenek wodoru H_2O_2 ,	Dwusiarczek wod. H_2S_2 ,
Dwutlenek węgla CO_2 ,	Dwusiarczek węgla CS_2 .

Posiadają one nietylko zbliżony skład lecz i podobne własności chemiczne; podobne stosunki znane są i w niektórych innych związkach tlenu i siarki.

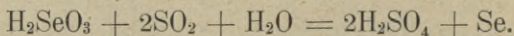
WYKŁAD XIV.

Selen, Se 79.2.

Gęstość pary 79.2. Ciężar cząsteczkowy 158.4. Wzór cząsteczkowy Se_2 . Selen ma własności nadzwyczaj podobne do własności siarki, lecz spotyka się w przyrodzie w małych ilościach. Został on odkryty przez Barzeliusa, który znalazł go w towarzystwie siarki w niektórych pirytach szwedzkich. Selen spotykany jest również w przyrodzie w stanie wolnym i występuje w kombinacjach z niektórymi minerałami rzadkimi. Podobnie jak siarka istnieje on w odmianach alotropowych. Jedna z nich rozpuszczalną jest w dwusiarczku węgla, druga jest nierozpuszczalna. Rozpuszczalna forma osiada, gdy roztwór kwasu selenowego zadany zostanie czynnikami odtleniającymi: odmiana nierozpuszczalna otrzymuje się przez ochładzanie selenu

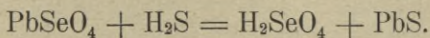
stopionego. Ciężar właściwy odmiany pierwszej wynosi 4.7, drugiej 4.8. Selen topnieje w 217° C i wrze poniżej czerwonego żaru w 680° C, wydzielając gazy czerwone. W stanie pyłku pod światło posiada zabarwienie czerwone. Pali się on w powietrzu jasnym płomieniem niebieskim, który przy badaniu spektroskopem wskazuje piękne linie charakterystyczne. Zapach palącego się selenu jest charakterystyczny, podobny do rzodkwi zgniłej; pochodzi on od tlenku, własności którego nie są dotąd znane. Jeden tylko tlenek selenu jest znany, a mianowicie dwutlenek selenu SeO_2 ; istnieją jednak dwa kwasy, a mianowicie kwas selenawy H_2SeO_3 i kwas selenowy H_2SeO_4 . Tworzą one dobre sole zwane selenianami i seleninami, zbliżonymi do siarczynów i siarczanów.

Dwutlenek selenu SeO_2 i kwas selenawy H_2SeO_3 . Dwutlenek selenu powstaje w czasie spalania selenu w powietrzu lub tlenie. Może on być również przygotowany przez utlenianie selenu kwasem azotowym lub wodą królewską. Jest to biała masa krystaliczna, rozpuszczalna w wodzie i tworząca sole *kwasu selenawego* H_2SeO_3 . Z roztworu tego wydziela się selen po dodaniu bezwodnika siarkawego i powstaje obok tego kwas siarkowy:



Seleniny odpowiadają siarczynom.

Kwas selenowy, H_2SeO_4 . Najłatwiej otrzymać go można przez topienie seleninu z saletrą po dodaniu soli ołowiu do otrzymanego w ten sposób stopu otrzymuje się osad selenianu ołowiu. Po rozkładzie tej soli przez siarkowodór wydziela się kwas selenowy i siarczek ołowiu:



Po odparowaniu przesączu otrzymujemy kwas selenowy. Kwas selenowy rozkłada się przez ogrzewanie na dwutlenek selenu, tlen i wodę; seleniany metaliczne odpowiadają siarczanom analogicznym i są z niemi *izomorfne*, t. j. krystalizują się w tych samych formach, jak gdyby miały ten sam skład. Najważniejsza różnica między obu pierwiastkami siarką i selenem polega na tem, że siarka utlenia się z łatwością za pomocą kwasu azotowego, gdy selen musi być stopiony z saletrą, aby mógł osiągnąć odpowiedni stopień utlenienia.

Selenowodór, H_2Se .

Gęstość pary 40.3. Ciężar cząsteczkowy 80.6. Gaz ten otrzymywany bywa przez działanie kwasu na selenek podobnie jak siarkowodór otrzymuje się z siarczków. Jest to bezbarwny gaz palny, o zapachu ekliwym i o własnościach analogicznych do odpowiedniego związku siarki.

Tellur. Te. 127.6.

Tellur jest to ciało dość rzadkie, lecz własności jego tak zbliżone są do własności siarki, że najlepiej jest poznać go bliżej na tem miejscu. Występuje on wraz ze złotem w niektórych miejscach Węgier. Ciężar właściwy telluru wynosi 6.24; posiada on piękny połysk metaliczny. Topnieje on w 452° i ulatnia się w białym żarze w strumieniu wodoru. Ogrzany w powietrzu pali się on niebieskawo-zielonym płomieniem i tworzy białą parę dwutlenku telluru TeO_2 ; związek ten powstaje również, gdy utleniać będziemy tellur zapomocą kwasu azotowego i odparujemy roztwór do suchości. Dwutlenek tworzy z wodą kwas tellurawy H_2TeO_3 , a z metalami sole o wzorze ogólnym MeTeO_3 . Gdy stopimy tellur lub telluryn z seletrą otrzymamy telluran potasu K_2TeO_4 , z którego otrzymać można kwas tellurowy $\text{H}_2\text{TeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ i trójtlenek telluru TeO_3 . Z wodorem tellur tworzy gaz bezbarwny (H_2Te) *tellurowodór*, który nie da się rozróżnić po zapachu *od siarkowodoru*.

Tlen, siarka, selen i tellur stanowią naturalną grupę pierwiastków; każdy łączy się z dwoma atomami wodoru i tworzy szeregi związków o własnościach zbliżonych, a mianowicie H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te . Ostatnie trzy osobniki tej grupy posiadają ten sam rodzaj stopniowania własności, jakie były stwierdzone u chloru, bromu

odu. Suma ciężarów atomowych pierwszego i trzeciego jest dwa razy wziętym ciężarem atomowym drugiego, a mianowicie:

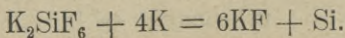
$$\frac{32.06 + 127.6}{2} = 79.83.$$

Ciężary właściwe wynoszą 2.0, 4.5 i 6.24, a punkty topnienia i wrzenia posiadają stopniowanie zbliżone.

Krzem. Si. 28.4.

Krzem najbliżej stojący do tlenu jest pierwiastkiem, który występuje w największych ilościach ze znanych nam pierwiastków. Nie jest on jednak spotykany w stanie wolnym, lecz łączy się z tlenem i tworzy dwutlenek krzemu czyli krzemionkę. Dwutlenek krzemu istnieje w stanie prawie czystym w postaci kwarcu, czyli kryształu górskiego, krzemienia, piasku i szeregu innych minerałów. Krzem występuje w związku z metalami i tlenem i tworzy krzemiany metalów; znaczna część skał znanych, a szczególnie pierwotnych zawiera krzem.

W celu otrzymania krzemu w stanie wolnym ogrzewamy z potasem metalicznym związek krzemu z fluorem i potasem; rozkład zachodzi wedle wzoru:

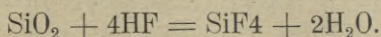


Zachodzi nadzwyczaj energiczna reakcja. Gdy zawartość rurki, w której nastąpił rozkład, wrzucimy do wody, krzem nie rozpuści się i pozostanie w postaci proszku brunatnego bezpostaciowego. Dogodniej otrzymać go można przez ogrzewanie piasku kwarcowego z magnezem w proszku i ekstrakcją krzemu z masy sproszkowanej zapomocą cynku stopionego. Przez działanie kwasu na krzemocynk otrzymujemy krzem jako pozostałość nierozpuszczalną w postaci pięknych igieł o zabarwieniu niebiesko-stalowym, o ciężarze właściwym 2.49 i twardości rysującej szkło. Topią się one w temperaturze niższej od punktu wrzenia cynku.

Dwutlenek krzemu, SiO_2 , czyli krzemionka.

Jest to jedyny znany tlenek krzemu. Występuje on w stanie wolnym w postaci sześciokątnych piramid krystalicznych jako kwarc i w postaci drugiej formy krystalicznej jako trydymit. Krzemionka bezpostaciowa spotyka się w przyrodzie jako opal. Chalcedon, krzemień i agat są to mieszaniny krzemionki bezpostaciowej z trydymitem. Krzemiany glinu, potasu, wapnia i żelaza zmieszane ze sobą w różnych stosunkach stanowią wielką liczbę minerałów. Krzemionka krystaliczna w postaci kwarcu bez barwy o ciężarze właściwym 2.6, posiada twardość dostateczną do rysowania szkła. Jest on nie-

rozkładny i nierozpuszczalny w kwasach, za wyjątkiem kwasu fluorowodorowego, skąd powstaje czterofluorek krzemu i woda:



Trydymit posiada ciężar właściwy 2.3 i tę samą twardość co i kwarc.

Krzemionka topi się tylko w najwyższej temperaturze palnika do gazu piorunującego ($\text{H}_2 + \text{O}$) i stapia się w kulkę bez barwy. Wre ona z łatwością w piecu elektrycznym. Krzemionka w stanie bezpostaciowym może być otrzymaną z łatwością i posiada własności szczególne. W celu otrzymania jej ogrzewamy drobno zmielony kwarc lub biały piasek z czterema częściami węglanu sodu: gdy tylko soda zacznie topnieć, krzemionka łączy się z sodem i tlenem zawartymi w węglanie tworząc krzemian sodowy, zwany szkłem wodnym i wydzielając dwutlenek węgla w postaci gazu. Gdy stopioną masę zagotujemy z wodą, rozpuści się ona, a po dodaniu kwasu solnego, wydzieli się kwas krzemowy H_2SiO_4 w postaci masy żelatynowej, częściowo zaś w postaci płynu. Gdy roztwór ten odparujemy do sucha, ogrzewając łagodnie i dodając kwasu solnego, wydzieli się dwutlenek krzemowy w postaci proszku białego, nierozpuszczalnego w kwasach; ta krzemionka bezpostaciowa posiada ciężar właściwy 2.2 do 2.83 i może być

rozpuszczoną ponownie przez powtórzenie tej samej operacyi lub też topienie z wodzianem alkalicznym i t. p. Czysty roztwór wodny kwasu krzemowego może być otrzymany przez dyfundowanie roztworu tego związku w kwasie solnym przez przeponę w ciągu paru dni. W tym celu umieszczamy roztwór do naczynia płaskiego lub sita, zrobionego z pergaminu i puszczaamy go na pewien czas do naczynia ze znaczną ilością wody. Kwas solny i sól kuchenna (chlorek sodu) przejdą przez przeponę, a klarowny roztwór czystego kwasu krzemowego wzbogaca się do 14%. Lecz roztwór ten przeistacza się w żelatynę przy dłuższem staniu. Ten sposób rozdzielania substancyi chemicznych nosi nazwę *dializy* i polega na fakcie, że wszystkie substancye podobne do kleju (*koloidy*), podobne do kwasu krzemowego żelatynowatego, nie przechodzą przepony.

Krzemiany potasu i sodu używane są do różnych celów w przemyśle, a mieszaniny ich z krzemianami wapnia i ołowiu dają szkło.

Krzemowodór, SiH_4 .

Jest to gaz bezbarwny, powstający przez działanie kwasu solnego na związek magnezu i krzemu. Zapala się on w zetknięciu z powietrzem i gore białym płomieniem, tworząc krze-

mionkę i wodę. Krzemionka wydziela się w postaci białego obłoczku.

Czterochlorek krzemu, SiCl_4 .

Gęstość pary 85.10. Ciężar cząsteczkowy 170.20. Związek ten powstaje przez ogrzewanie

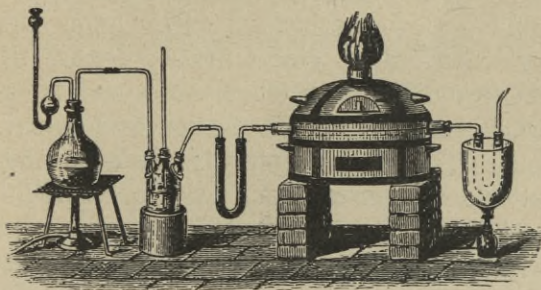
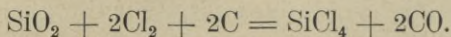


Fig. 51.

krzemu z chlorem. Używa się do tego albo produktu działania magnezu w proszku na krzemionkę, albo też ogrzanej do czerwoności mieszaniny krzemionki i węgla. Sam chlor nie jest w stanie rozłożyć krzemionki, lecz w obecności węgla zmiana ta zachodzi przy powstawaniu jednotlenku węgla:



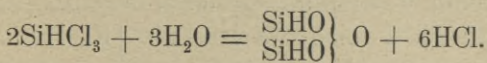
Krzemionka, chlor i węgiel dają czterochlorek krzemu i tlenek węgla.

Fig. 51 wyobraża aparat, służący do otrzymywania tego związku.

Jedna z wspomnianych mieszanin umieszczona zostaje w rurce porcelanowej, która może być ogrzewana do wysokiej temperatury w piecu. Suchy chlor przechodzi przez rurę, a lotny czterochlorek skrapla się w rurce ochłodzonej i zbiera się w umieszczonej niżej butelce. Chlorek krzemu jest to bezbarwna ciecz lotna wraca w 59°C i mająca ciężar właściwy 1.52. Rozkłada się on natychmiast przez wodę, tworząc kwas krzemowy i solny. Zauważyć możemy, że związki chlorowe tego pierwiastku odpowiadają dwutlenkowi z grupy tlenowców; w czterochlorku cztery atomy chloru zastępują równoważną ilość, a mianowicie dwa atomy tlenu w krzemionce. SiO_2 przeistacza się w SiCl_4 , gdyż jeden atom tlenu równoważy się przez dwa atomy chloru. Dwa inne chlorki a mianowicie Si_2Cl_6 i Si_2Cl_4 były otrzymane przez przepuszczenie pary czterochlorku przez krzem ogrzany.

Gdy przez ogrzany krzem przepuszczać będziemy strumień ogrzanego kwasu solnego powstanie nowa substancja, a mianowicie chloroform krzemowy, gdyż skład jego jest analogiczny do chloroformu. Związek ten posiada wzór SiHCl_3 , gdy wzór chloroformu wyraża się przez CHCl_3 . SiHCl_3 wrze w 36°C . Jest on dość zapalny i pali się płomieniem zielonawym, wydzielającym białe obłoczki krzemionki. Rozkłada

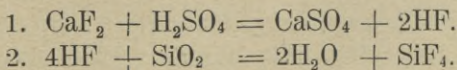
się on z łatwością przez wodę i daje w temperaturach niskich proszek biały o wzorze $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}_3$, zwany *bezwodnikiem krzemofornu*:



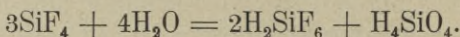
Czterochlorek krzemu działający na szpat polny w białym żarze daje tlenochlorek krzemu $\left. \begin{array}{l} \text{SiCl}_3 \\ \text{SiCl}_3 \end{array} \right\} \text{O}$. Jest to płyn bezbarwny, silnie dymiący wrący w 137°C , rozkładający się z wodą na kwas solny i krzemowy. Otrzymano jeszcze cztery inne tlenochlorki krzemowe.

Czterofluorek krzemu, SiF_4 .

Gęstość 52.2. Ciężar cząsteczkowy 104.4. Jest to jeden z najciekawszych związków krzemu. Powstaje on zawsze, gdy wolny kwas fluorowodorowy zetknie się z krzemem w stanie wolnym lub w związkach. Wydzielanie się jego powoduje wytrawianie szkła. Czterofluorek krzemu otrzymać najłatwiej przez ogrzewanie w kolbie równych ilości wagowych miążkiego fluorytu i białego piasku kwarcowego z 8 częściami kwasu siarkowego. Najpierw powstaje kwas fluorowodorowy, a ten dopiero działa na kwarc i daje czterofluorek krzemu:



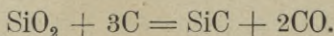
Czterofluorek krzemu jest to gaz bezbarwny, dymiący mocno na powietrzu; nie spala się on ani nie podtrzymuje palenia i może uleść skropleniu w wielkim ciśnieniu i w temperaturze niskiej w ciecz bezbarwną. Rozkłada się on przez wodę, lecz może być zebrany nad rtęcią. Wpuszczony do wody gaz ten daje kwas krzemowy w stanie wielkiego rozpylenia i kwas krzemofluorowodorowy o wzorze H_2SiF_6 , który powstaje w roztworze:



Kwas krzemofluorowodorowy ma odczyn kwaśny. Odpowiednie krzemofluorki potasu i baru nie rozpuszczają się w wodzie i alkoholu.

Węglik krzemu, SiC.

Związek ten otrzymuje się przez ogrzewanie mieszaniny piasku i koksu w piecu elektrycznym:



Jest on nadzwyczaj twardy i służy do krawania, polerowania pod nazwą karborundum.

Bor. B. II.O.

Bor w związku z tlenem i sodem spotyka się w przyrodzie jako boraks. W związku z sa-

mym tlenem spotyka się on jako trójtlenek boru. Bor daje się otrzymać z łatwością w postaci proszku szarego przez ogrzewanie stopionego trójtlenku boru B_2O_3 z sodem. Bor rozpuszcza się w glinie stopionym i tworzy z nim związek krystaliczny, który był przez pewien czas brany za bor krystaliczny. Ogrzany do wysokiej temperatury w tlenie lub chlorze bor pali się i tworzy tlenek lub chlorek. Jest to jeden z pierwiastków, łączących się bezpośrednio z azotem; pochłania on gaz ten w żarze czerwonym wydzielając światło i tworząc azotek boru BN.

Kwas borny, H_3BO_3 .

W niektórych starych okręgach wulkanicznych Toscany wydzielają się stale strumienie pary i gazów. Te strumienie pary znane jako *fumarole* zawierają nieznaczne ilości kwasu bornego, który zbiera się w powstających dookoła nich łagunach. Ciepło naturalne pary zgęszcza roztwór kwasu bornego; daje się on otrzymać zapomocą krystalizacji. Koło 2000 ton surowego kwasu bornego przygotowuje się w Toscanie. Bor spotyka się w Tybecie i Kalifornii jako tynkal czyli boran sodu.

Kwas borny otrzymuje się przez rozkład gorącego roztworu boraksu $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ kwasem siarkowym. Kryształy wydzielają się przez ochładzanie i mają skład H_3BO_3 . Krysz-

tały te tracą wodę w czasie ogrzewania i przechodzą w masę szklistą stopioną; składają się one z trójtlenku boru B_2O_3 . Kwas borny rozpuszcza się w wodzie zimnej, łatwiej w gorącej. Nadaje on charakterystyczne zabarwienie zielone płomieniowi dmuchawki i posiada serye linii swoich w widmie spektralnym. Posiada on silne własności antyseptyczne i służy do konserwacji mleka i mięsa i do nadawania połysku bieliźnie. Znamy kilka szeregów boranów metali i kilka kombinacji tych boranów z trójtlenkiem boru, a mianowicie zwykły boran sodu $NaBO_2 + 4H_2O$. Boraks stopiony jest to sól bezwodna z tlenkiem boru, a mianowicie $2NaBO_2 + B_2O_3$ czyli $Na_2B_4O_7$. Związki podobne do tego ostatniego znane są wśród siarczanów, a mianowicie kwas siarkowy Nordhauseński (dymiący) $H_2S_2O_7$ i związek sodowy $Na_2S_2O_7$. Niektóre tlenki metali rozpuszczają się z łatwością w boraksie stopionym i dają szkło zabarwione. Związek ten znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle jako roztop, a w laboratorium jako odczynnik dmuchawkowy.

Bor łączy się z chlorem, tworzy trójtlenek boru BCl_3 i z fluorem analogiczny pierwszemu trójtlenek boru BF_3 ; oba te związki otrzymywane są sposobami podobnymi do metod używanych przy wytwarzaniu odpowiednich związków krzemu, do których są bardzo podobne pomimo różnic w budowie. Istnienie boro-

wodoru BH_3 zostało również stwierdzone. Podobnie jak krzem, bor tworzy również kwas borofluorowodorowy HBF_4 i borofluorek potasu KBF_4 .

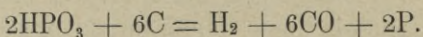
WYKŁAD XV.

Fosfor. P. 31.0.

Gęstość pary 62.0. Ciężar cząsteczkowy 124.0. Wzór cząsteczkowy P_4 . Fosfor nie spotyka się w przyrodzie w stanie wolnym lecz w związku z wapniem i tlenem występuje w wielkich ilościach w ciałach zwierzęcych, a szczególnie w kościach, w nasionach roślin, a prócz tego w fosforycie i apatycie. Po wypaleniu kości pozostaje biała masa stała; jest to popiół kostny, składający się z fosforanu wapnia. Zwierzęta otrzymują potrzebną ilość fosforanów do tworzenia tkanek z roślin, rośliny zaś czerpią swe pożywienie z gleby. Gleba posiada je z fosforanów, pochodzących z nieznacznych ilości starych skał granitowych, przez rozkład których powstały gleby żyzne. W celu wzmożenia płodności naturalnej ziemi dodaje się nawozów sztucznych, zawierających fosforany. Fosfor jest koniecznym składnikiem mózgu i innych ośrodków nerwowych. Został on odkryty przypadkiem w czasie pożaru Hamburga w 1669 r.

Scheele pierwszy w 1771 roku stwierdził obecność fosforu w kościach i zbadał starannie jego własności.

Fosfor jest wyrabiany ze sproszkowanego popiołu kostnego pod działaniem rozcieńczonego kwasu siarkowego. Rozkłada on popiół kostny i daje siarczan wapnia czyli gips, wydzielający się w postaci proszku białego nierozpuszczalnego, a znaczna część fosforu przechodzi do roztworu w postaci kwasu fosforowego. Płyn ten zostaje wydzielony w postaci przejrzystej, odparowany do stanu syropu, zmieszany z węglem sproszkowanym, wysuszony i ogrzany do czerwoności w retorcie szamotowej, której wylot zanurzony zostaje do wody. Powstaje w czasie suszenia kwas metafosforowy, a ten rozkłada się przez ogrzewanie wedle wzoru:



Fosfor wydziela się więc z wodorem i tlenkiem węgla, destyluje się i zostaje zebrany w postaci żółtych kropel pod wodą.

W ostatnich czasach otrzymano fosfor przez elektrolizę fosforanu wapnia w wysokiej temperaturze.

W celu oczyszczenia fosforu otrzymanego jedną z powyższych metod, poddajemy go destylacji ponownej lub też przeciskaniu przez skórę pod gorącą wodą; następnie zostaje on po-

dzielony na kawałki i przechowywany w wodzie zimnej.

Fosfór jest to pierwiastek nadzwyczaj łatwo zapalny i utleniający się. Wymaga on wielkiej ostrożności w czasie wyrobu. Służył on w wielkich ilościach do wyrobu łebków od zapalek. Fosfór jest to ciało jasno-żółte napół przejrzyste, podobne z wyglądu i twardości do wosku; lecz w temperaturach niskich staje się on kruchy; przez destylację w strumieniu dwutlenku węgla może on być otrzymany w kształcie kryształów. Jego ciężar właściwy wynosi 1.83; topnieje on w 44.3° C i tworzy płyn przezroczysty. Wre on w 290° C i wydziela gazy bezbarwne. Na powietrzu powstaje dym biały wydzielający światło *fosforyzujące* w ciemności; stąd pochodzi i nazwa pierwiastka (fos — światło i fero — niosę). Ulega on wtedy spaleniowi powolnemu, gdyż gazy białe składają się z tlenku fosforu P_2O_3 . W temperaturze cokolwiek niższej od punktu topnienia fosfór zapala się na powietrzu i pali się żywo, tworząc bezwodnik fosforowy czyli pięciotlenek fosforu P_2O_5 . Fosfór zapala się przez słabe tarcie i przez dmuchanie; nawet ciepło ręki spowodować może zapalenie się tej substancji. Baczyc więc należy na zachowanie wszelkich ostrożności w obejściu z fosforem i krajać go należy nie inaczej jak pod wodą. Fosfór nie rozpuszcza się w wodzie, alkoholu, eterze lecz rozpuszcza się cokolwiek w ole-

jach, a z łatwością w dwusiarczku węgla i krystalizuje się z tego roztworu.

Odmiana alotropowa fosforu. Gdy fosfor wystawimy na działanie temperatury 240° C w ciągu kilku godzin w atmosferze gazu obojętnego w stosunku do fosforu (np. wodoru lub dwutlenku węgla), ulega on ciekawej przemianie, a mianowicie przeistacza się całkowicie w ciemno-czerwoną substancję matową, nierozpuszczalną w dwusiarczku węgla. Waga otrzymanej substancji czerwonej równą jest ściśle wadze użytego fosforu żółtego. Nosi on nazwę fosforu czerwonego, i różni się znacznie co do własności od fosforu żółtego, szczególnie co do zapalności. Nie zapala się on przed ogrzaniem do 260° C, gdy powraca do swego stanu pierwotnego i spala się w pięciotlenek fosforu. Ciężar właściwy fosforu czerwonego wynosi 2.11. Raptowne przeistoczenie żółtego fosforu w czerwony może być pokazane przez ogrzewanie małego kawałka fosforu zwykłego w suchej rurce z małą ilością jodu. Następuje natychmiast powstanie związku fosforu z jodem w postaci jodku fosforu, a reszta fosforu przeistacza się w odmianę czerwoną. Odmiana czerwona fosforu może być również otrzymana w kształcie *kryształów* przez ogrzewanie tego ciała w rurce z ołowiem metalicznym. Fosfor rozpuszcza się w ołowiu stopionym i po ostudzeniu wydzieła się w kryształach błyszczących o czarnym

połysku metalicznym i posiadają ciężar właściwy 2.34.

Fosfor czerwony używany jest do mieszaniny, o którą pociera się zapalki bezpieczeństwa, nie zawierające wcale fosforu. Może on być używany bez złych następstw, gdy fosfor żółty jest bardzo trujący.

Tlenki fosforu, działające jako bezwodniki kwasów: P_2O_5 , dający kwas fosforowy H_3PO_4 i trójtlenek fosforu P_2O_3 , dający kwas fosforawy H_3PO_3 . Prócz nich znamy jeszcze dwutlenek fosforu PO_2 i podtlenek fosforu P_4O .

Kwas fosforowy znany jest w trzech odmianach:

Kwas ortofosforowy H_3PO_4 .

Kwas metafosforowy HPO_3 .

Kwas pyrofosforowy $H_4P_2O_7$.

Prócz powyższych znane są inne kwasy fosforu, a mianowicie:

Kwas podfosforawy H_3PO_2 .

Kwas fosforawy H_3PO_3 .

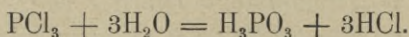
Kwas podfosforowy $H_4P_2O_6$.

Trójtlenek fosforu czyli bezwodnik fosforawy, P_2O_3 .

Tlenek ten powstaje wraz z $P_4 PO_2, O$ i gdy spalać będziemy fosfor w ograniczonym

dostępie powietrza. Krystalizuje się on w pryzmy jednoskośne, topnieje w 22°5 i powolnie rozpuszcza się w wodzie, tworząc kwas fosforawy. Utlenia się on samorzutnie w pięciotlenek fosforu w powietrzu lub tlenie, ogrzany zaś do 50°—90° zapala się nadzwyczaj świecącym płomieniem.

Kwas fosforawy H_3PO_3 . Kwas ten powstaje, gdy fosfor utlenia się powolnie w powietrzu wilgotnem i gdy trójchlorek fosforu działa na wodę:



W czasie gotowania tego roztworu ulatnia się kwas solny, a po ostudzeniu osiadają kryształy kwasu fosforawego. Istnieją dwa szeregi fosforynów: jeden zawiera odpowiadające kwasowi fosforowemu, którego dwa atomy wodoru zastąpione zostały przez metal; do drugiego zaliczyć należy te, w których jeden tylko atom wodoru jest zastąpiony przez metal. Wzór ogólny obu klas da się wyrazić przez Me_2HPO_3 i MeH_2PO_3 ; Me oznacza atom metalu jednowartościowego.

Dwutlenek fosforu PO_2 może być otrzymany z produktu spalania fosforu w ograniczonym dostępie powietrza przez ogrzewanie go w zatopionej rurce do 290°. Jest to sublimat krystaliczny, niezwykle higroskopijny; rozpusz-

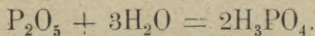
cza się on w wodzie, wydzielając ciepło i tworząc kwas fosforawy i fosforowy.

Bezwodnik fosforowy czyli pięciotlenek fosforu, P_2O_5 .

Gęstość pary 76.0. Ciężar cząsteczkowy 1.52. Związek ten powstaje gdy fosfor pali się całym płomieniem w nadmiarze powietrza lub tlenu. Jest to proszek biały bezpostaciowy, pochłaniający wilgoć z wielką pożądlivością, tworzący kwas fosforowy H_3PO_4 . Z tego powodu bywa on często używany w laboratoriach do suszenia gazów. Pięciotlenek fosforu jest lotny i może być przesublimowany w probówce. Najłatwiej da się on otrzymać przez spalanie kolejnych małych kawałków fosforu umieszczanych w łyżeczkach w centrum suchego balonu ze szkła przy równoczesnym dostępie wystarczającej ilości powietrza suchego. Proszek biały osiada na dno i może być zebrany po skończeniu operacji.

Kwas ortofosforowy, H_3PO_4 .

Gdy zetkniemy P_2O_5 z wodą, znacznie się wydzielać wielka ilość ciepła i nastąpi połączenie z sykiem. Gdy roztwór zagotujemy otrzymamy kwas fosforowy:



Kwas fosforowy otrzymać można również przez ogrzewanie fosforu z kwasie azotowym; niższe tlenki azotu wydzielają się w postaci gazów czerwonych i fosfor znika stopniowo. Przez odparowywanie i gotowanie cieczy bezbarwnej otrzymamy kwas fosforowy. Odpowiednia sól wapnia $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ spotykana w popiele kostnym i w niektórych minerałach stanowi główne źródło wszystkich związków fosforu. Gdy popiół kostny gotować będziemy z kwasem siarkowym, odparowywać roztwór, stopniowo wydzielili się gips, pozostawiając roztwór, z którego może być otrzymany kwas fosforowy przez zobojętnianie węglanem amonu, sączenie, odparowywanie do suchości otrzymanych roztworów klarownych i spalanie pozostałości.

Gdy dodamy węglanu sodu do roztworu kwasu fosforowego, wydzieli się dwutlenek w postaci gazu; gdy dodawać będziemy węglanu sodu dopóki czerwony papierek lakmusowy nie stanie się niebieskim, otrzymamy sól, po odparowaniu której krystalizują się dwie pryzmy przezroczyste. Jest to rombowy fosforan dwusodowy: skład jego da się wyrazić przez Na_2HPO_4 z 12 cząsteczkami wody krystalizacyjnej. Gdy dodamy sody żrącej do roztworu tego fosforanu po odparowaniu wykryształizuje się fosforan sodu obojętny w drobnych łuseczkach. Jest to Na_3PO_4 z 12 cząsteczkami wody krystalizacyjnej. Gdy dodamy kwasu fosforowego do roz-

tworu fosforanu dwu-sodowego Na_2HPO_4 powstanie t. zw. fosforan jedno-sodowy NaH_2PO_4 . Posiadamy więc następujące związki kwasu fosforowego:

Kwas fosforowy	H_3PO_4
Fosforan jednosodowy lub fosforan sodu pierwszorzędowy	$\text{H}_2\text{NaPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
Fosforan dwusodowy lub fosforan sodu drugorzędowy	$\text{HNa}_2\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$.
Fosforan trójsodowy lub fosforan sodu trzeciorzędowy	$\text{Na}_3\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$.

Trzy atomy wodoru w kwasie fosforowym zastąpione być mogą przez trzy odmienne rodniki: taką solą mieszaną jest fosforan sodowo-amonowy $\text{HNa}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$.

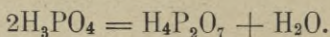
Wszystkie te substancje rozpoznać można przez to, że dają one z roztworem azotanu srebra osady żółte stanowiące fosforan trójsrebrowy Ag_3PO_4 . Tworzą one z amoniakiem i siarczanem magnezu biały osad krystaliczny fosforanu amono-magnezowego $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Ślady fosforanów wykryte być mogą przez powstanie osadów żółtych po dodaniu roztworu molibdenianu amonu w kwasie azotowym.

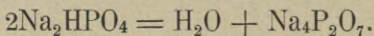
Kwas pyrofosforowy $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Gdy ogrzewać będziemy trójzasadowy kwas fosforowy przez pewien czas do 210° powstanie

masa krystaliczna kwasu pyrofosforowego i wydzieli się woda:



Kwas ten jest czterozasadowy, gdyż cztery atomy wodoru dają się zastąpić przez metale całkowicie lub częściowo: gdy fosforan dwusodowy ogrzewać będziemy do czerwoności, wydzieli się woda i pozostanie pyrofosforan sodu:



Gdy rozpuścimy sól tę w wodzie, może ona być przekryształizowaną, nie wchłania wody i nie przeistacza się z powrotem w fosforan dwusodowy, o ile nie będzie gotowaną przez czas dłuższy. Związek ten daje z azotanem srebra osad biały pyrofosforanu srebra $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$; w ten sposób da się sól ta odróżnić od wymienionych poprzednio ortofosforanów.

Kwas metafosforowy HPO_3 otrzymywany jest w postaci masy lodowatej przezroczystej przez wyparowywanie roztworu kwasu fosforowego i wypalanie pozostałości. Przez rozpuszczenie tej masy lodowatej w wodzie otrzymamy roztwór kwasu metafosforowego. Gdy ogrzewać będziemy fosforan sodowo-amonowy $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$, ulotni się woda i amoniak, pozostanie metafosforan sodu NaPO_3 ; rozpuszcza się on w wodzie bez rozkładu i należy do klasy meta-

fosforanów jednozasadowych. Roztwory soli tych odróżnione być mogą od dwu klas poprzednich przez wydzielanie osadów żelatynowatych z solami wapnia i srebra, składających się z metafosforanów tych metali.

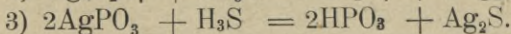
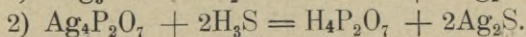
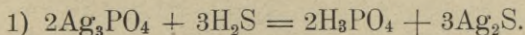
Widzimy z powyższych faktów, że znane są trzy odmiany kwasu fosforowego, a właściwiej trzy różne kwasy. Każdy z nich tworzy szereg soli metalicznych. Mamy mianowicie:

1) Kwas ortofosforowy H_3PO_4 i fosforan trójsodowy Na_3PO_4 .

2) Kwas pyrofosforowy $H_4P_2O_7$ i pyrofosforan sodu $Na_4P_2O_7$.

3) Kwas metafosforowy HPO_3 i metafosforan sodu $NaPO_3$.

Każdy z kwasów powyższych otrzymany być może przez przepuszczanie siarkowodoru przez wodę, zawierającą w zawieszeniu odpowiednie sole srebra:



Kwas podfosforawy, H_3PO_2 .

Prócz fosforanów i fosforynów znamy jeszcze sole zwane podfosforanami. Dają one kwas jednozasadowy pomimo że zawierają trzy atomy

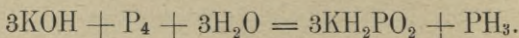
wodoru. Znana jest sól sodowa, a mianowicie NaH_2PO_2 . Sól ta może być otrzymana przez działanie sodą żrącą na fosfor; wydziela się wtedy fosforowodór, a pozostaje podfosforyn sodu.

Fosfor i wodór.

Znane są trzy związki fosforu i wodoru, a mianowicie PH_3 —gaz; P_2H_2 —ciecz; P_4H_2 ciało stałe.

Fosforowodór, fosforyak, PH_3 .

Gęstość pary 17,012. Ciężar cząsteczkowy 34.024. Gaz ten może być otrzymany w stanie czystym przez działanie KOH na fosfor.



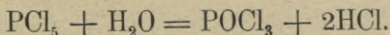
Jest to gaz bezbarwny o zapachu zgniłych ryb.

Każda kulka gazu powstającego wedle tej metody zapala się samorzutnie w zetknięciu się z powietrzem i tworzy pierścienie pięciotlenku fosforu, rozszerzające się w czasie ulatywania. Ta samozapalność gazu zależy od obecności nieznacznych ilości P_2H_4 fosfazyny, która może być zebrana w postaci lotnego i łatwo zapalnego płynu przez przepuszczanie gazu przez rurkę studzoną mieszaniną oziębiającą.

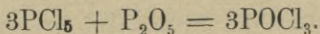
Fosfór i chlor.

Znane są dwa chlorki fosforu, a mianowicie trójchlorek fosforu PCl_3 i pięciochlorek fosforu PCl_5 . Pierwszy z nich jest to ciecz dymiąca, bezbarwna otrzymywana z łatwością przez przepuszczanie strumienia chloru (gazu) ponad fosforem, zawartym w retorcie. Wylany do wody osiada on na dno w postaci oleju ciężkiego, lecz rozkłada się stopniowo. Ciężar właściwy trójchlorku wynosi 1.61, a punkt wrzenia 76°C . Trójchlorek fosforu pochłania gwałtownie chlor i przeistacza się w pięciochlorek,—żółtawą masę stałą, powstającą również, gdy palić będziemy fosfór w nadmiarze chloru.

Pięciochlorek fosforu rozkłada się w obecności nadmiaru wody i daje kwas fosforowy i kwas solny. Gdy jednak obecna jest ograniczona ilość wody powstaje ciecz nosząca nazwę *tlenochlorku fosforu* o składzie POCl_3 i punkcie wrzenia 107.2°C wedle wzoru:

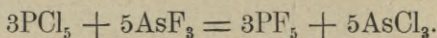


Tlenochlorek może być otrzymany w stanie zupełnie czystym przez ogrzewanie pięciotlenku z pięciochlorkiem:



Związki te są szeroko stosowane przy badaniach chemicznych w celu wprowadzania chloru do innych związków.

Znane są również odpowiednie związki fosforu z jodem i bromem, podobne są one do pierwszego. Pięciofluorek fosforu PFl_5 otrzymamy przez działanie pięciochlorku fosforu na trójfluorek arsenu wedle równania:



Jest to gaz nie palący się.

Fosfor tworzy kilka związków z siarką: ciekawy to fakt, że dwa z tych związków a mianowicie P_2S_3 i P_2S_5 odpowiadają swym składem P_2O_3 i P_2O_5 . Tlenek odpowiadający P_2S nie jest znany dotychczas.

WYKŁAD XVI.

Arsen. As. 75.0.

Gęstość pary 150.0. Ciężar cząsteczkowy 300.0. Wzór cząsteczkowy As_4 . Arsen podobny jest bardzo swymi własnościami chemicznymi i związkami do fosforu; własności fizyczne jako to ciężar właściwy, połysk i t. d. posiadają znaczne podobieństwo do metali. W samej rzeczy może on być uważany za ogniwo łączą-

ce oba te rodzaje pierwiastków. Antymon i bizmut są ściśle zbliżone z jednej strony do nich, z drugiej zaś do azotu i fosforu.

Arsen spotyka się czasem w stanie wolnym lecz częściej w postaci związków, przeważnie z żelazem, niklem, kobaltem i siarką. Zawiera się on również w małych ilościach w nie-

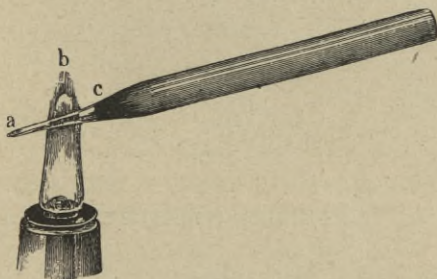


Fig. 52.

których źródłach mineralnych. W celu wydzielania arsenu z niektórych rud, w których on się zawiera, poddajemy je prażeniu t. j. działaniu strumienia ogrzanego powietrza w prażaku (piecu prażalnym). Arsen łączy się z tlenem z powietrza i tworzy trójtlenek arsenu As_2O_3 (bezwodnik arsenawy) i ulata z pieca w stanie pary do komór lub długich rur, w których osiada. Zwykła nazwa codzienna związku tego jest: arsenik biały.

Arsen metaliczny może być otrzymany z tego tlenku przez mieszanie go z węglem i wę-

głanem sodu i ogrzewanie w naczyniu zamkniętem, górna część którego ulega studzeniu: arsen zgęszcza się w chłodnej części przyrządu w postaci masy stałej o błyszczącej szarej powierzchni (fig. 52). Traci on połysk na powietrzu przez utlenianie, posiada ciężar właściwy 5.7. Ogrzany do ciemnej czerwoności ulatnia się w postaci gazu bezbarwnego, nie topniejąc. Para posiada zapach czosnku. Arsen ogrzany w powietrzu pali się płomieniem niebieskawym, tworząc tlenek arsenu As_2O_3 . Zanurzony do chloru zapala się niezwłocznie i tworzy $AsCl_3$.

Tlenki arsenu.

Znane są dwa związki arsenu i tlenu: 1) *bezwodnik arsenawy* As_2O_3 i 2) *bezwodnik arsenowy* As_2O_5 .

Bezwodnik arsenawy As_2O_3 .

Gęstość pary 99.0. Ciężar cząsteczkowy 198.0. Substancja ta inaczej zwana trójtlenkiem arsenu (arszenikiem) powstaje przez spalanie arsenu w powietrzu lub w tlenie, lecz zwykle otrzymywaną jest przez prażenie piryków arsenowych; ciężar właściwy wynosi 3.7. Istnieje on w dwu różnych postaciach; krystalicznej i szklistej. W pierwszej odmianie znany jest jako

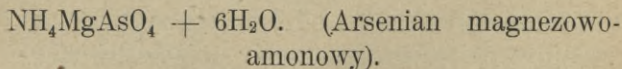
piękne oktaedry, w drugiej zaś jako napół przezroczysta masa szklista, pozbawiona budowy krystalicznej: ten rodzaj substancji przez stanie staje się matowy, podobny do porcelany i posiada mniejszy ciężar właściwy. Trójtlenek arsenu rozpuszcza się cokolwiek w wodzie. Roztwór ten, który uważać należy za roztwór kwasu arsenawego H_3AsO_3 , analogicznego do kwasu fosforawego H_3PO_3 posiada odczyn słabo kwaśny. Rozpuszcza się on łatwiej w kwasie solnym, a z łatwością zupełną w roztworach alkaliów dając arseniny o wzorze Me_3AsO_3 np. arsenin trójsrebrowy Ag_3AsO_3 . Arseniny alkaliów są rozpuszczalne w wodzie; arseniny ziem alkalicznych i metali ciężkich nie rozpuszczają się w wodzie. Arsenin sodu znajduje duże zastosowanie w drukowaniu materyi i tapet. Zielen Scheelego i zielen szmaragdowa są to związki zawierające trójtlenek arsenu i miedź i fabrykowane są w wielkich ilościach jako barwniki. Wszystkie arseniny rozpuszczalne są niebezpiecznymi truciznami. Najlepsze antydotum stanowi świeżo otrzymany wodzian żelazowy, dający arseniny nierozpuszczalne i uniemożliwiający wchłonięcie trucizny przez organizm. Ogrzany do $270^\circ C$ bezwodnik arsenawy ulatnia się, nie topniejąc, i tworzy parę bez barwy i zapachu. Czasami spotyka się on w długich igłach o tym samym kształcie co i trójtlenek antymonu.

Pięciotlenek arsenu, As_2O_5 . Tlenek ten otrzy-

mywany jest przez działanie kwasu azotowego na trójtlenek arsenu, wyparowanie do suchości i ogrzewanie do 270° C. Tworzy on proszek biały bezpostaciowy, który, ogrzany do wysokiej temperatury, rozkłada się na trójtlenek arsenu i tlen. Proszek ten rozpuszcza się w wodzie, a z tego roztworu wydzielają się kryształy kwasu arsenowego H_3AsO_4 . Sole odpowiadające temu kwasowi noszą nazwę arsenianów i podobne są do odpowiednich fosforanów trójzasadowych, co do składu i mają z niemi identyczną formę krystaliczną. Znamy mianowicie:

Arsenian trójsodowy	$Na_3AsO_4 + 12H_2O$.
Arsenian dwusodowy	$Na_2HAsO_4 + 12H_2O$.
Arsenian jednosodowy	$NaH_2AsO_4 + H_2O$.
Kwas arsenowy	H_3AsO_4 .

Arseniany rozpuszczalne podobnie jak fosforany, zadane mieszaninami roztworów soli magnezowych i amonowych dają osad nierozpuszczalny o składzie następującym:



Arseniany metali alkalicznych (K,Na) są rozpuszczalne, innych metali nierozpuszczalne w wodzie. Arsenian trójsrebrowy jest to charakterystyczna sól czerwono-brunatnej barwy, arsenian zaś trójsrebrowy zabarwiony jest na

jasno-żółto. Kwas arsenawy jest trucizną, działa jednak łagodniej od arsenowego.

Nie otrzymano dotychczas żadnych arsenianów, odpowiadających pyro-i metafosforanom: wprawdzie znane są związki o składzie $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$ i NaAsO_3 , które powstają przez ogrzewanie soli trójzasadowych, lecz rozpuszczone w wodzie łączą się z nią z łatwością i przybierają ponownie cechy kwasów, z których zostały otrzymane.

Arsen i wodór.

Arsenowodór, arseniak, trójwoderek arsenu, AsH_3 .

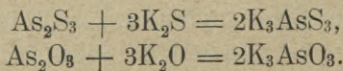
Gęstość pary 39.012. Ciężar cząsteczkowy 78.024. Związek ten odpowiadający amoniakowi i fosforyakowi powstaje przez rozkład stopu arsenu i cynku za pomocą kwasu siarkowego. Jest to gaz nie posiadający barwy, o silnym zapachu czosnku, — nadzwyczaj niebezpieczna trucizna. Uczony, który odkrył go padł ofiarą tego odkrycia przez wchłonięcie kuleczki tego gazu. Był to Gehlen. AsH_3 ostudzony do -40° skrapla się w ciecz bezbarwną. Arseniak pali się płomieniem niebieskawym i osadza arsen metaliczny na zimnem ciele trzymanem ponad płomieniem: poniżej temperatury żaru czerwonego rozkłada się on na arsen metaliczny i wodór.

Arsen i chlorowce.

Arsen łączy się z chlorem, bromem i jodem i daje trójchlorek, trójbromek i trójjodek arsenu. Trójchlorek arsenu jest to płyn bezbarwny, lotny, wrący w 134°, rozkładający się po zetknięciu się z wodą. Wydziela on wtedy kwas arsenawy i chlorowodorowy.

Arsen i siarka.

Znane są 4 siarczki arsenu: dwusiarczek arsenu As_2S_2 , spotykany w przyrodzie w postaci realgaru; trójsiarczek arsenu, As_2S_3 , spotykamy również w postaci opermentu; pięciosiarczek As_2S_5 i podsiarczek o wzorze As_3S . Trójsiarczek arsenu As_2S_3 może być otrzymany przez przepuszczanie strumienia siarkowodoru przez roztwór wodny (zakwaszony) odpowiedniego tlenku; osiada on wtedy w postaci żółtego proszku. Siarczki arsenu dają z siarczkami metali alkalicznych rozpuszczalne związki, mające ten sam stosunek do- trójsiarczku i pięciosiarczku co arseniny i arseniany do trójtlenku i pięciotlenku. Są to związki soli siarkowych, gdy arseniny i arseniany są solami tlenowemi. Noszą one nazwę sulfarseninów lub tioarseninów i sulfarsenianów lub tioarsenianów:

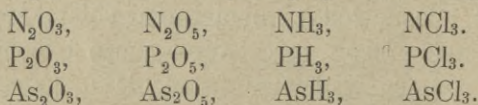


Wykrycie arsenu.

Arsen posiada tak charakterystyczne cechy, że nawet najmniejsze jego ślady mogą być wykryte z łatwością i pewnością. Z roztworów może on być osadzony w postaci siarczku zapomocą siarkowodoru. Siarczek ten, osuszony i stopiony w małej rurce z mieszaniną cyanku potasu i sody daje pierścień arsenu metalicznego. Przez ogrzewanie w dostępie powietrza arsen metaliczny utlenia się i osiada w postaci małych oktaedrów. Te ostatnie wygotowane z wodą dają jasno-zielony osad z obojętnymi solami miedzi i jasno-żółty z obojętnymi solami srebra. Trójtlenek arsenu w roztworze może być odkryty za pomocą wydzielania arseniaku przez dodanie cynku i kwasu siarkowego do roztworu, który ma być zbadany, lub przez elektrolizę zakwaszonego roztworu. Gdy ogrzewać będziemy zwięzony przegub rurki osiadzie arsen metaliczny w postaci zwierciadła nad miejscem ogrzaniem. (Próba Marscha). Zwierciadło to da się rozpuścić za pomocą roztworu podchlorynu sodu. Roztwór ten zadany kwasem azotowym i zobojętniony daje z azotonem srebra czerwony osad arsenianu trójsrebrowego. Niektóre związki, zawierające bezwodnik arsenawy ogrzane za pomocą dmuchawki na węglu dają wyraźny zapach czosnku. Roztwory, zawierające bezwodnik arsenawy zagotowane z kwasem sol-

nym wraz z miedzią metaliczną dają na miedzi nalot arsenu. Nalot ten osuszony i ogrzany w probówce daje zwierciadelko. Próby te dają możność ścisłego i pewnego wykrycia arsenu. Należy jednak z największą starannością zbadać użyte do badań odczynniki, czy nie zawierają one arsenu.

Ogólne podobieństwo chemiczne azotu, fosforu i arsenu dadzą się z łatwością rozpoznać przez rozpatrzenie się we własnościach odpowiednich związków: wodorki, tlenki i chlorki posiadają skład i wzory empiryczne analogiczne:



Wszystkie te pierwiastki są trój—lub pięcio-wartościowe. Antymon i bizmut wykazują wiele analogii.

W YK Ł A D XVII.

Atomy i cząsteczki.

Wyłożone fakty stwierdzają dobitnie, że wszystkie procesy chemiczne ulegają prawom stałym i niezmiennym. Jedno z praw tych twierdzi, że pierwiastki łączą się ze sobą i tworzą związki w stosunkach prostych lub złożo-

nych. W celu ułatwienia zrozumienia tych faktów przypuszczamy, że materya składa się z nieskończenie małych niedziałek zwanych *atomami* i że atomy każdego ciała prostego (*pierwiastku*) różnią się istotnie od atomów wszystkich innych ciał prostych. Wszystkie atomy tego samego ciała prostego są identyczne, a związki chemiczne powstają przez połączenie się atomów różnych ciał. Najmniejsze cząsteczki związku składają się z grup atomów. Grupa taka, mogąca uleść rozdrobnieniu za pomocą czynników chemicznych, a nie poddająca się już działaniu mechanicznemu nosi miano *cząsteczki*.

Najmniejsza cząsteczka pierwiastku istnieć mogąca w stanie wolnym istnieje jako atom pojedynczy, najczęściej jednak występuje w postaci grupy, składającej się z 2 lub więcej atomów. Droga doświadczalna jest jedyną, wyjaśniającą stan rzeczy w tym zakresie. Wiele względów przemawia za tem, że cząsteczki wodoru i chloru np. składają się z 2 atomów.

Przekonaliśmy się, że 1 objętość wodoru łączy się z 1 objętością chloru i daje 2 objętości kwasu chlorowodorowego. Wynika to z hipotezy Avogadro, która twierdzi, że w jednakim ciśnieniu, jednakiej temperaturze jednakie objętości zawierają takie same ilości atomów lub cząsteczek.

Każda cząsteczka kwasu chlorowodorowego zawierać musi po jednym atomie wodoru

i chloru, gdyż gaz ten jest związkiem obu tych pierwiastków. Każda cząsteczka wodoru składała się zatem z 2 atomów pojedynczych tego gazu.

W podobny sposób stwierdzamy, że cząsteczki chloru, tlenu, azotu, bromu i t. d. składają się również z 2 atomów. Atomy są to nie-działki pierwiastków, jakie są w stanie tworzyć związki. Określenie to daje nam punkt wyjścia do oznaczenia względnej wagi atomów wszystkich pierwiastków lotnych. Wystarcza do tego porównanie szeregu związków zawierających ten sam pierwiastek i oznaczenie najmniejszej ilości, w jakiej spotkać go można w cząsteczce pojedynczej. Weźmy tlen jako przykład:

Substancja	Ciężar cząsteczkowy	Waga O zawartego w cząsteczce.	Ilość atomów w cząst.
Woda	18.016	16.00	1.
Dwutlenek węgla	44.00	32.00	2.
Trójtlenek siarki	80.06	48.00	3.
Podtlenek azotu	44.06	16.00	1.
Tlen	32.00	32.00	2.
Ozon	48.00	48.00	3.

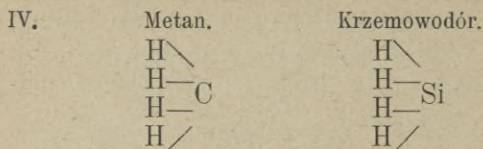
Najmniejsza ilość tlenu zawartego w każdej z tych cząsteczek wynosi 16.00; jest to ciężar atomowy tlenu.

Tą samą drogą stwierdzono ciężar atomowy chloru jako 35.45, azotu = 14.04 i t. d. Liczby otrzymywane tą drogą są przeważnie zbliżone do rzeczywistych.

Wartościowość pierwiastków.

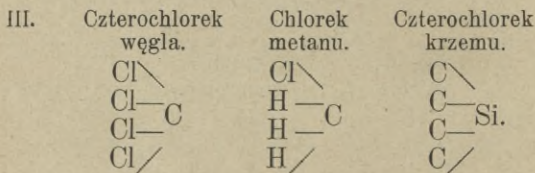
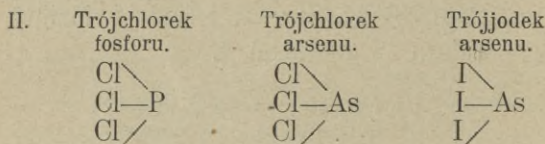
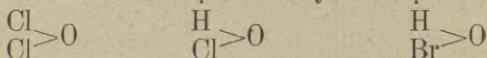
Gdy porównamy związki pierwiastków poniższych z wodorem, przekonamy się że posiadają one inną zdolność łączenia się. Grupa pierwsza zawiera po jednym atomie wodoru w związku z jednym atomem innego pierwiastku. W drugiej 1 atom pierwiastku łączy się z dwoma atomami wodoru; w trzeciej widzimy 3 atomy wodoru, w czwartej 4.

I.	Wodór.	Kwas chlorowodorowy.	Kw. bromowodorowy.	
	H	H	H	
	H	Cl	Br	
		Kw. jodowodorowy.	Kw. fluorowodorowy.	
		H	H	
		J	F	
II.	Woda.	Siarkowodór.	Selenowodór.	Tellurowodór.
	H > O	H > S	H > Se	H > Te
III.	Amoniak.	Fosforyak.	Arseniak.	
	H \	H \	H \	
	H—N	H—P	H—As	
	H /	H /	H /	



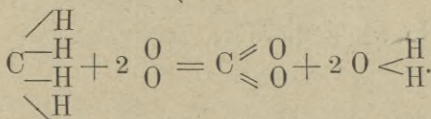
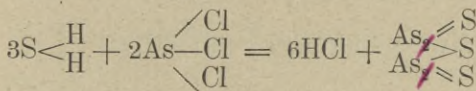
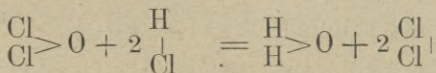
Te same stosunki charakteryzują związki tych pierwiastków z chlorem lub z jakimkolwiek innym pierwiastkiem pierwszej grupy.

I. Tlenek chloru. Kwas podchlorawy. Kwas podbromawy.

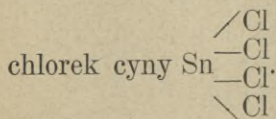
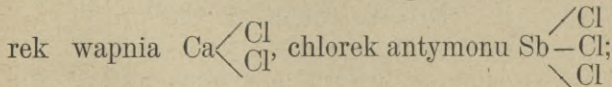


Widzimy z tego, że pierwiastki dadzą się ugrupować w pewne skupienia. Pierwiastki pierwszej grupy są *jednowartościowe* t. j. posiadają zdolność łączenia się z jednym atomem wodoru. Pierwiastki drugiej grupy są *dwuwartościowe* t. j. łączą się z 2 atomami wodoru i t. d. Znamy więc pierwiastki *jedno, dwu, trój, cztero*

i t. d. *wartościowe*. Zdolności łączenia się z tą lub inną ilością atomów wodoru nosi nazwę *wartościowości*. Pierwiastki należące do tej samej klasy są więc *równowartościowe* i mogą się zastępować w stosunkach atomowych. Jeden atom dwuwartościowego pierwiastka łączy się z dwoma atomami jednowartościowymi; 1 atom trójwartościowego z 3 jednowartościowymi. Równania poniższe uwidocznia tę wartościowość:



W podobny sposób mogą być podzielone i pierwiastki metaliczne na klasy w zależności od wartościowości; ich zdolność łączenia się z chlorem daje podstawę do sądzenia o ich wartościowości, gdyż mało znamy związków z wodorem, a mianowicie: chlorek potasu KCl, chlo-



Zmiany wartościowości.

Ten sam pierwiastek posiadać może jednak różną wartościowość w rozmaitych związkach. Zdaje się, że chlor jest jednowartościowy w kwasie podchlorawym, trójwartościowym w kwasie chlorawym, pięciowartościowym w kwasie chlorowym i siedmiowartościowym w kwasie nadchlorowym. Widać to z następujących wzorów:

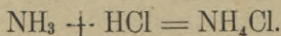
Kwas podchlorawy, H—O—Cl .

Kwas chlorawy, $\text{H—O—Cl} = \text{O}$.

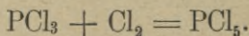
Kwas chlorowy, $\text{H—O—Cl} \begin{array}{l} \cong \text{O} \\ \cong \text{O} \end{array}$.

Kwas nadchlorowy, $\text{H—O—Cl} \begin{array}{l} \cong \text{O} \\ \cong \text{O} \\ \cong \text{O} \end{array}$.

Podobnie i siarka, selen i tellur bywają cztero i sześciowartościowe. Azotowce mogą być trój lub pięciowartościowymi. Pięciowartościowość azotu uwidacznia się łatwo przez bezpośrednie łączenie się amoniaku z kwasem solnym w chlorek amonu:



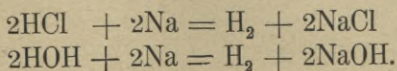
Trójchlorek fosforu pochłonać może 2 atomy chloru i przeistoczyć się w pięciochlorek:



Związki te za wyjątkiem PF_5 istnieją tylko w stanie stałym lub ciekłym, ogrzane rozkładają się na 2 cząsteczki, z których powstały. Niektóre przemiany uwidocznić łatwo: np. chlorek srebra pochłania amoniak i daje $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$. Przez ogrzanie rozkłada się on w AgCl i 2NH_3 , który się ulatnia. Inne związki np. PCl_5 ulatniają się, nie rozkładając się jakoby. W samej rzeczy jednak dowieść można, że gaz jest mieszaniną cząsteczek trójchlorku i chloru.

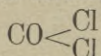
Rodniki złożone.

Nietylko pierwiastki rozpatrywać możemy jako grupy, posiadające zmienną wartościowość lecz i grupy atomów, działające podobnie jak pierwiastki, zwane *rodnikami złożonymi*. Rodniki takie zawierają w sobie pierwiastki, dwu, trój, cztero i pięcio wartościowe, wartości których nie są nasycone całkowicie. Za przykład posłużą *wodorotlenki*. Zawierają one grupę OH . Grupa ta może być uważaną za rodnik jednowartościowy lub jon jednowartościowy i nosi nazwę wodorotlenku. Że jon taki może grać rolę pierwiastka jednowartościowego widać to z równań następujących:

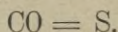


Dwuwartościowy rodnik $= C = O$ zawarty jest w następujących związkach:

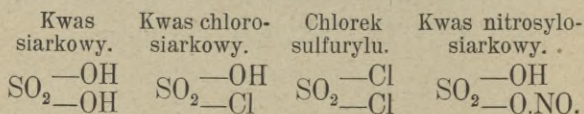
Chlorek karbonylu.



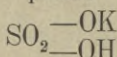
Siarczek karbonylu.



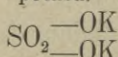
Rodnik siufurylu $SO_2 =$ jest również dwuwartościowy i daje związki następujące:



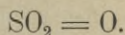
Kwaśny siarczan potasu



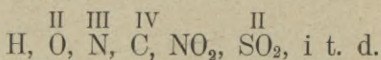
Siarczan potasu.



Trójtlenek siarki.



Wartościowość pierwiastka lub rodnika da się dobrze uwidocznic przez umieszczenie liczb rzymskich nad symbolem np.:



WYKŁAD XVIII.

Metale.

Liczba metali jest znacznie większą niż niemetalu. Znany 56 metali i 19 niemetalu.

Znaczna ilość metali spotyka się jednak w małych ilościach i własności ich są mało zbadane. Rozpatrujemy tu z tego powodu tylko najważniejsze i pospolite. Stwierdziliśmy już, że podział pierwiastków na te dwie klasy jest czysto konwencyonalny. Arsen i antymon np. mogą być z niektórych punktów widzenia uważane za metale i innych za niemetale (metaloidy).

Wszystkie metale (z wyjątkiem rtęci) są ciałami stałymi w temperaturze zwykłej. Posiadają one wielką zdolność odbijania światła spowodowaną *połysk metaliczny*; są one nieprzezroczyste za wyjątkiem blaszek najcieńszych; w tym wypadku przeświecają one (złoto); są one lepszymi przewodnikami ciepła i elektryczności niż niemetale i przeważnie mają wyższy ciężar właściwy od niemetalu. Metale różnią się znacznie między sobą co do własności fizycznych i chemicznych. Metale najłżejsze łączą się bardzo łatwo z tlenem, gdy najcięższe utleniają się z trudnością.

Oznaczanie ciężarów atomowych metali.

Metale tworzą nieznaczne ilości związków lotnych i to jest powodem że metody opisane powyżej i stosowane do oznaczania ciężarów atomowych rzadko znajdują zastosowanie. Oznaczanie to opiera się przeważnie na zbadaniu; 1) ciepła właściwego, 2) stosunków izomorfizmu

z innymi pierwiastkami i 3) położenia w układzie peryodycznym pierwiastków. Różnoważnik oznacza się zapomocą analizy. Najbardziej zbliżona do liczby otrzymanej zapomocą jednej z metod powyższych wieloraka liczba różnoważnika przyjmowana bywa za ciężar atomowy poszukiwany. W ten sposób stwierdzono, że ciężar atomowy wapnia wynosi w przybliżeniu 40. Analiza wskazuje, że 20,05 części tego metalu łączą się z 35,45 cz. chloru, co odpowiada jednej części wodoru. $20,05 \times 2 = 40,1$ daje ciężar atomowy wapnia.

Ciepło właściwe i ciężar atomowy.

Gdy temperaturę równej ilości (na wagę) różnych ciał podniesiemy o jednaką ilość stopni użyjemy różne ilości ciepła, inaczej mówiąc, każde ciało posiada *sobie właściwą pojemność cieplikową*. Ilość kaloryj, niezbędnych do podniesienia temperatury jednego kilogramu wody z 0° do 100° C jest 31 razy większą niż ilość kaloryj, niezbędnych do otrzymania tego samego skutku w stosunku do 1 kg. platyny; innymi słowy tą samą ilością ciepła ogrzać do 100° C możemy 1 kg wody co i 31 kg platyny; a więc ciepło właściwe platyny stanowi $\frac{1}{31}$ czyli 0,032, o ile ciepło właściwe wody przyjmujemy za jednostkę. Ciepło właściwe tego samego ciała bywa różne w zależności od jego stanu

skupienia t. j. od tego, czy jest ono stałe, ciekłe lub gazowe; lecz ciepło właściwe metali w stanie stałym znajduje się w pewnym określonym stosunku do ciężaru atomowego. Stwierdzono mianowicie, że, gdy zamiast obliczania ciepła właściwego metali w stosunku do *jednakię wagi*, weźmiemy je w stosunku do *ciężarów atomowych*, *liczby pojemności cieplnej atomów są sobie równe*, czyli, że *wszystkie metale posiadają to samo ciepło atomowe*. (Dulong, Petit). Uwidacznia się to z łatwością przez pomnożenie ciepła właściwego metali przez odpowiednie ciężary atomowe:

	Ciepło właściwe.		Ciężar atomowy.		Ciepło atomowe.
Ołów	0.0315	×	206.9	=	6.5
Platyna	0.0324	×	194.8	=	6.3
Srebro	0.0570	×	107.93	=	6.1
Cyna	0.0548	×	119.00	=	6.5
Cynk	0.0955	×	65.4	=	6.2

Oznaczanie ciepła atomowego daje więc możliwość sprawdzenia ciężaru atomowego. Tal odkryty był w 1861 roku. Powstały wątpliwości, czy zaliczyć go do grupy ołowiu czy też do alkaliów. W pierwszym wypadku miałby on ciężar atomowy 408.2; w grupie z pierwiastkami jednowartościowymi ciężar atomowy wynosić winien $\frac{408.2}{2} = 204.1$. Ciepło właściwe talu wynosi 0.033. Gdy 6.3 podzielimy przez tę liczbę,

otrzymamy 191.0 czyli liczbę więcej zbliżoną do 204 niż do 408. Różnica wielkości ciężarów atomowych może leżeć w granicach dopuszczalnych błędów doświadczalnych, wynikających ze zmiany warunków fizycznych.

Następujące niemetale posiadają prawie to samo ciepło atomowe co i metale: chlor, brom, jod, selen, tellur, arsen.

Ciepło atomowe takich pierwiastków jak azot nie może być oznaczone w stanie stałym lecz może być obliczone, na podstawie ciepła cząsteczkowego, stałych jego związków, gdyż *pierwiastki stałe posiadają to samo ciepło atomowe co i ich związki. Suma ciepła atomowego daje ciepło cząsteczkowe związku.*

Poniższe zestawienie uwidacznia to prawo:

	Ciepło właściwe.	Ciężar cząstecz.
Chlorek srebra AgCl	0.089	$\times 143.38 = 2 \times 6.3.$
„ sodu NaCl	0.212	$\times 59.05 = 2 \times 6.3.$
Bromek potasu KBr	0.107	$\times 119.11 = 2 \times 6.3.$
Chlorek cynawy SnCl ₂	0.102	$\times 189.90 = 3 \times 6.3.$
Jodek rtęciowy HgJ ₂	0.4423	$\times 453.8 = 3 \times 6.3.$
Chloroplatynian potasu. K ₂ PtCl ₆	0.118	$\times 485.8 = 9 \times 6.3.$

Wszystkie pozostałe pierwiastki mają mniejsze ciepło atomowe od 6.3. Ciepło atomowe siarki, azotu, boru i fosforu zbliżone są do 5.3; fluo-

ru do 5.0; krzemu—4.8; tlenu—4; wodoru—2.3 i węgla — 1.8 ¹⁾).

W tych wypadkach oblicza się ciepło atomowe na zasadzie prawa powyższego w następujący sposób:

	Ciepło właściwe.	Waga cząsteczkowa.	Ciepło cząsteczk.
Lód, H ₂ O	0.478	18	0.478 × 18 = 8.6 = 4 + 2 × 2.3
Tlenek rtęciowy, HgO	0.048	216.0	0.048 × 216.0 = 10.3 = 6.3 + 4
Tlenek arsenawy, As ₂ O ₃	0.125	198.0	0.125 × 198.0 = 24.6 = 2 × 6.3 + 3 × 4
Węglan wapnia, CaCO ₃	0.202	10.1	0.202 × 10.1 = 20.1 = 6.3 + 1.8 + 3 × 4
Siarczan potasu, P ₂ SO ₄	0.196	175.06	0.196 × 175.06 = 33.9 = 2 × 6.3 + 5.3 + 3 × 4
Sześciochlorek węgla, C ₂ Cl ₆	0.176	240.0	0.176 × 240.0 = 41.4 = 2 × 1.8 + 6 × 6.3

Występowanie i podział metali.

Nie wiele metali spotykamy w przyrodzie w stanie rodzimym. Przeważnie łączą się one z tlenem, siarką i niektórymi innymi niemetalami. Te związki metali ugrupowane są nadzwyczaj rozmaicie w skorupie ziemskiej: niektóre spotkano w jednej lub dwu miejscowościach

¹⁾ Ciepło właściwe węgla wzrasta znacznie w miarę wzrostu temperatury. W 800° staje się ono stałe i dochodzi 5.5, czyli zbliża się do metali. Te same zmiany stwierdzono i przy krzemie i borze.

zaledwie i to w nadzwyczaj małych ilościach, gdy inne występują w masach nadzwyczaj wielkich.

Tablica podana na str. 18 wskazuje że z pośród metali: glin, żelazo, wapń, magnez i sól spotykane są w znacznych ilościach, tworzących w związkach z tlenem i krzemem całość skał granitowych, stanowiących skorupę ziemską. Nie z tych źródeł otrzymujemy metale te w celach przemysłowych. Używamy tu inne związki tych metali, spotykane w mniejszych masach, lecz za to prostsze co do składu i dające możność łatwiejszej ekstrakcyi metali: związki te noszą nazwę *rud metalicznych*.

Metale ciężkie spotykane są przeważnie w postaci żył lub brył wśród starych skał granitowych lub pierwotnych osadowych, które skupiły się w szczelinach lub rozpadlinach, przechodzących przez skały w kierunkach właściwych. Inne jak np. glinki żelazne spotykane są w najnowszych formacjach osadowych i pochodzą prawdopodobnie z roztworów wodnych.

Klasyfikacya metali.

Metale mogą być z łatwością ugrupowane w klasy o zbliżonych własnościach.

Klasa I. Grupa potasowców. Grupa ta zawiera w sobie alkalia, a mianowicie: 1) potas, 2) sól, 3) cez, 4) rubid, 5) lit, 6) amon. Meta-

le tej klasy są jednowartościowe. Są one miękkie, łatwo topliwe, lotne w temperaturach wyższych; łączą się one z wielką energią z tlenem, rozkładają wodę we wszelkich temperaturach i dają wodorotlenki w roztworach wodnych, mogących uleść zgęszczeniu zapomocą odparowania. Węgłany ich są rozpuszczalne w wodzie. Każdy z tych metali tworzy jeden tylko chlorek. Amon NH_4 zaliczany bywa zwykle do tej grupy, gdyż sole jego są bardzo podobne do soli sodu i potasu.

Metale te i ich związki mają bardzo zbliżone własności i uwidaczniają ciekawe stosunki ciężarów atomowych. Sód ma ciężar atomowy wynoszący ich średnią arytmetyczną:

$$\frac{39.15 + 7.03}{2} = 23.00; \text{ rubid stojący między po-}$$

tasem i cezem wykazuje własności analogiczne,

$$\text{a mianowicie } \frac{39.15 + 133.0}{2} = 86.08.$$

Klasa II. Grupa wapnia. Grupa ta obejmuje metale ziem alkalicznych: 1) wapń, 2) stront, 3) bar. Metale grupy tej są dwuwartościowe. Nie dają się one odtlenić zapomocą samego tylko wodoru lub węgla. Rozkładają wodę we wszelkich temperaturach i dają wodorotlenki. Węgłany ich są nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczalne jednak w wodzie zawierającej dwutlenek węgla. Rad należy prawdopodobnie do tej grupy.

Klasa III. Grupa cynku. 1) Beryl, 2) magnez, 3) cynk, 4) kadm. Metale te są dwuwartościowe, wszystkie są lotne w temperaturach wyższych i palą się na powietrzu po ogrzaniu. Rozkładają one wodę w temperaturach wyższych lub w obecności kwasu i tworzą po jednym tlenku i chlorku.

Klasa IV. Grupa miedzi. 1) Miedź, 2) rteć, 3) srebro. Metale te są jedno lub dwuwartościowe i nie rozkładają wcale wody. Utleniają się one zapomocą kwasu azotowego i siarkowego zęszczonego.

Klasa V. Grupa cezu. 1) Skand, 2) ytr, 3) cez, 4) lantan, 5) neodym, 6) praeodym, 7) erb, 8) yterb i 9) samar. Grupa ta obejmuje metale rzadkie, rozkładające wodę w wysokiej temperaturze i tworzące trójtlenki w wodzie nierozpuszczalne.

Klasa VI. Grupa glinu. 1) Glin, 2) gal, 3) ind, 4) tal. Metale te rozkładają wodę w wysokiej temperaturze i tworzą nierozpuszczalne w wodzie wodorotlenki. Metale te różnią się od klasy poprzedniej tem, że mają zdolność tworzenia z siarczanami alkaliów podwójnych soli, zwanych alunami. Trzy ostatnie spotykają się rzadko. Tal jest bardzo podobny w swych własności do ołowiu. Tworzy on szereg soli jednowartościowych, co go zbliża do alkaliów.

Klasa VII. Grupa żelaza. 1) żelazo, 2) nikiel, 3) kobalt. Nie są one lotne w tempera-

turze naszych pieców; rozkładają wodę w temperaturach wysokich i tworzą po kilka tlenków, chlorków i siarczków. Wszystkie posiadają własności magnetyczne.

Klasa VIII. Grupa chromu. 1) Chrom, 2) molibden, 3) wolfram, 4) uran. Metale te rozkładają wodę w temperaturach wysokich. Dają one szeregi kwasów i soli tlenowych i chlorowcowych. W blizkim z nimi związku znajduje się mangan.

Klasa IX. Grupa cyny. 1) Cyna, 2) tytan, 3) cyrkon, 4) tor, 5) german i 6) ołów. Tylko cyna i ołów stosowane są w przemyśle. Metale te rozkładają wodę w temperaturach wysokich i wobec alkaliów. Tworzą one dwutlenki i lotne chlorki, są czterowartościowe i zbliżone do krzemu. Ołów tworzy szereg soli dwuwartościowych.

Klasa X. Grupa antymonu. 1) Antymon, 2) bizmut, 3) wanad, 4) niob, 5) tantal. Metale te są trójwartościowe. Jest to grupa pośrednia łącząca metale z metaloidami. Blizkie podobieństwa własności posiadają arsen, fosfor i azot.

Klasa XI. Grupa złota i platyny. 1) Złoto, 2) platyna, 3) pallad, 4) rod, 5) ruten, 6) iryd, 7) osm. Złoto i platyna nie ulegają działaniu kwasu azotowego, lecz rozpuszczają się w wodzie królewskiej lub w chlorze. Tlenki ich mogą być odtlenione zapomocą samego cie-

pla. Metale te wraz ze srebrem i rtęcią stanowią grupę metali szlachetnych. Złoto jest trójwartościowe, platyna—czterowartościowa. Metale pozostałe spotykane są wraz z platyną i noszą wskutek tego nazwę grupy metali platynowych.

Własności fizyczne metali.

Ciężar właściwy. Następująca tablica podaje ciężary właściwe metali najważniejszych (woda w 0° C = 1.00) i uwidacznia znaczne różnice charakterystyczne.

Tablica ciężarów właściwych:

Osm	22.5.	Żelazo	7.8.
Iryd	22.4.	Cyna	7.3.
Platyna	21.5.	Cynk	6.9.
Złoto	19.3.	Antymon	6.7.
Rtęć	13.596.	Arsen	5.7.
Tal	11.9.	Chrom	6.5.
Pallad	11.5.	Glin	2.6.
Ołów	11.4.	Stront	2.54.
Srebro	10.5.	Magnez	1.74.
Bizmut	9.8.	Wapń	1.85.
Miedź	8.9.	Rubid	1.52.
Nikiel	8.8.	Sód	0.97.
Kadm	8.6.	Potas	0.86.
Kobalt	8.5.	Lit	0.59.
Mangan	7.4.		

Topliwość. Punkty topliwości metali różnią się jeszcze znacznie niż ich gęstość. Rtęć topnieje w -40° , a gal w $+30^{\circ}$, gdy platyna topnieć zaczyna w najwyższej temperaturze płomienia mieszaniny piorunującej.

Punkty topliwości.

Rtęć	-40° .	Cynk	419 ^o .
Gal	$+30^{\circ}$.	Antymon	629 ^o .
Potas	62 ^o .	Srebro	960 ^o .
Sód	95 ^o .	Złoto	1061 ^o .7.
Cyna	232 ^o .	Miedź	1080.
Bismut	270 ^o .	Surow. biały	1050.
Kadm	320 ^o .	Stal	1300 ^o —1400 ^o
Ołów	327 ^o .	Surow. szary	1500 ^o —1600 ^o .

Inne własności fizyczne. Niektóre metale dają się z łatwością ulotnić. Rtęć wre w 360° , a cynk w 940° . Potas, sól, magnez, cynk, kadm mogą uleść destylacji w żarze czerwonym, srebro zaś wymaga temperatury znacznie wyższej. Nawet metale najmniej topliwe jak np. miedź i złoto wyparowują, gdy zostaną mocno ogrzane w piecu.

Barwa większości metali jest prawie jednolita, waha się od jasno-białej srebra do niebieskawo-szarej ołowiu. Miedź jest to jedyny metal czerwony, złoto-żółty. Ciągłość i kowalność różnią się znacznie. Złoto jest metalem najłat-

wiej kowalnym ze wszystkich metali. Daje się ono walcować w blaszki, mające $\frac{1}{200000}$ cala grubości. Jest to również metal najciągliwszy. Inne metale własność tę posiadają w mniejszym stopniu, niektóre zaś jak np. antymon są kruche i mogą z łatwością ulec sproszkowaniu. Twardość, kruchość i odporność są to własności ważne; metale wykazują tu znaczne różnice.

Chemiczne własności metali.

Metale tworzą stopy i łączą się z niemetalami i dają sole. Stopy zachowują wygląd i własności metali, w związkach z metaloidami nikną zazwyczaj własności fizyczne metali.

Stopy.

Stopy powstające z samych metali nie mają cech tak wyraźnych jak związki metali i niemetalu. Pomimo to stopy znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle i wykazują własności nie ujawniane przez metale czyste. Czyste złoto i srebro są za miękkie na to, aby mogły być używane do bicia monety, dodanie do srebra 7.5% miedzi czyni je przydatnem do tego celu. Miedź jest za miękka do użytku na łożyska maszyn, lecz stopiona pół na pół z cynkiem daje mosiądz. Mosiądz armatni jest to twardy

i odporny stop, składający się z 90 części miedzi i 10 części cyny. Metal używany do odlewu dzwonów zawiera 80 części miedzi na 10 części cyny. Stop 33 części cyny z 67 częściami miedzi posiada barwę białą daje się polerować, nosi nazwę metalu lustrzanego i służy do wyrobu reflektorów teleskopowych. Czcionki zecerskie robione są z 80 części ołowiu i 20 antymonu.

Skład chemiczny stopów nie da się tak dobrze określić jak innych związków; mogą one jednak być otrzymane w postaci kryształów, o ile składniki zawierają się tam w stosunkach atomowych. Punkt topliwości stopów bywa często niższy od punktu topliwości składników. Ołów topnieje w 326° , bizmut w 270° , cyna w 232° , a kadm w 320° , — tymczasem stop z 2 części bizmutu, 1 cyny i 1 ołowiu topnieje w 95° — 98° , a stop składający się z 8 części ołowiu, 15 bizmutu, 4 cyny i 3 kadmu zaczyna topnieć w temperaturze niższej od 60° , a jest całkowicie stopiony w 65° . Potas i sól tworzą stop, który jest ciekły w temperaturze zwykłej. Stopy metali z rtęcią noszą nazwę ortęci (amalgamatów).

Pochłanianie wodoru przez metale.

Wodór. Niektóre metale pochłaniają z łatwością wodór nawet w znacznej ilości. Pallad metaliczny pochłania nie mniej od 982 objętości

wodoru, tworzącego związek, uważany za prawdziwy stop z wodorem metalicznym, czyli wódór w stanie stałym. Stwierdzono, że przewodzi on ciepło i elektryczność, jest magnetyczny i w tym kierunku działa podobnie jak metal. Inne metale, np. platyna i żelazo mają zdolność zgęszczania wodoru lecz w mniejszym stopniu. Znaleziono meteoryt (Lenarto), który zawierał dwie objętości wchłoniętego wodoru, gdy żelazo magnetyczne spotykane na kuli ziemskiej zawiera przeważnie dwutlenek węgla. Możemy stąd wywnioskować, że meteoryt wspomniany pochodził z atmosfery, zawierającej w sobie przeważną ilość wodoru.

Związki metali z niemetalami.

Tlenki metaliczne. Tlen działa rozmaicie na różne metale. Niektóre np. cynk, magnez i wapń zapalają się po ogrzaniu i wydzielają żywe światło; inne np. złoto i srebro nie łączą się bezpośrednio z tlenem. Tlenki różnią się od siebie składem i własnościami.

Siarczki. Metale łączą się bezpośrednio z siarką i tworzą siarczki, często spotykane w przyrodzie jako rudy. Związki te podobne są do odpowiednich tlenków i wodorotlenków.

Oto przykłady:

Siarczki.

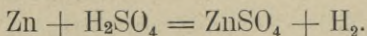
Siarczek sodu	Na_2S ,
Wodorosiarczek sodu	NaSH ,
Siarczek wapnia	CaS ,
Dwusiarczek baru	BaS_2 ,
Pięciosiarczek antymonu	Sb_2S_5 .

Tlenki.

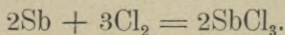
Tlenek sodu	Na_2O ,
Wodorotlenek sodu	NaOH ,
Tlenek wapnia	CaO ,
Dwutlenek baru	BaO_2 ,
Pięcioletlenek antymonu	Sb_2O_5 .

Normalne siarczki metali lekkich są rozpuszczalne w wodzie; siarczki pozostałych metali są nierozpuszczalne w wodzie; niektóre z nich są rozpuszczalne, inne zaś nierozpuszczalne w kwasach i zasadach. Ta różnica rozpuszczalności siarczków znajduje zastosowanie w laboratoriach do rozdzielania metali drogą analityczną.

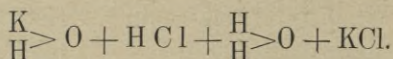
Sole metali powstają w różny sposób: 1) przez bezpośrednie podstawienie metali zamiast jonów wodoru w kwasach:



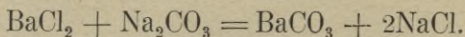
2) Przez połączenie bezpośrednie:



3) Przez wymianę wodoru i metali między kwasem i wodorotlenkiem.

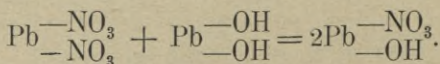


4) Przez rozkład podwójny soli:



Sole obojętne i kwaśne. Gdy wszystkie wodór zastąpiony zostanie przez metal powstaje sól obojętne, gdy zaś część tylko—sole kwaśne. KCl, KNO₃, K₂SO₄, CaSO₄, Na₃PO₄ są to sole obojętne. Kwasy dwu—i trójzasadowe tworzą sole obojętne i kwaśne: KHSO₄, NaH₂PO₄, Na₂HPO₄, CaHPO₄ i CaH₄(PO₄)₂. Są to sole kwaśne; im więcej jonów wodoru zawiera kwas, tym większa jest ilość soli kwaśnych.

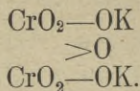
Sole zasadowe. Sole zasadowe powstać mogą przez kombinację soli normalnych z wodorotlenkami np.:



Zasadowy azotan ołowiu otrzymać można przez gotowanie roztworu azotanu ołowiu z wodorotlenkiem ołowiu.

Sole bezwodne. Znane są jeszcze sole powstające przez kombinację soli obojętnej z bezwodnikami kwasów. Są to sole kwaśne, noszą-

ce nazwę soli bezwodnych, Najwięcej znany jest bezwodnik chromianu potasowego, czyli dwuchromian potasu. Może on być uznany za związek normalnej soli K_2CrO_4 z bezwodnikiem chromowym CrO_3 ; stanowi on sól złożonego kwasu $H_2Cr_2O_7$, który nie został nigdy wyodrębniony:



Niektóre sole w stanie krystalicznym zawierają pewną ilość cząsteczek wody — jest to *woda krystalizacyjna*.

Elektroliza roztworów soli. Roztwory wodne kwasów, soli i zasad są dobrymi przewodnikami elektryczności, lecz przechodzeniu prądu towarzyszy rozkład rozpuszczonej substancji. Gdy np. prąd przechodzi przez roztwór wodny kwasu solnego, wydziela się wodór na biegunie ujemnym, a chlor na dodatnim. Ilość rozłożonej substancji jest proporcjonalną do ilości elektryczności przechodzącej przez roztwór, a ilość uwolnionych jonów wydzielonych w różnych roztworach jest proporcjonalną do *równoważników chemicznych*.

Często zachodzą reakcje wtórne między uwolnionymi jonami, roztworem otaczającym bieguny i substancją, z której zrobione są elektrody. Gdy elektrolizujemy siarczan sodu Na_2SO_4 —wydziela się sól i jon SO_4 . Sól działa na wodę

i daje wodorotlenek i wodór, a jon SO_4 rozkłada ją również, lecz daje kwas siarkowy i uwalnia tlen: otrzymujemy więc wodór i tlen. Gdy elektrolizować będziemy siarczan miedzi z elektrodami platynowymi, miedź osiadzie na biegunie odjemnym, a tlen na dostatnim. Gdy użyjemy elektrod miedzianych, dodatnia zostanie rozpuszczona przez jony $\overline{\text{SO}_4}$ i powstanie siarczan miedzi, a tlen się wydzieli.

Elektyczność jest przewodzoną przez jony z jednej elektrody na drugą. Jony naładowane elektrycznością istnieją we wszystkich roztworach soli. Chlorki rozpuszczalne dają te same reakcje, a zawdzięczają to obecności tego samego jonu $\overline{\text{Cl}}$. Wszystkie sole cynku dają te same reakcje jonu Zn. Wszystkie reakcje *podwójnego rozkładu* np. $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{AgCl}$ są w rzeczywistości reakcjami jonów $\overset{+}{\text{Na}}$ i $\overline{\text{Cl}}$, $\overset{+}{\text{Ag}}$ i $\overline{\text{NO}_3}$. Inne własności soli prowadzą do tych samych wniosków.

WYKŁAD XIX.

Większość substancyj, przechodząc ze stanu ciekłego lub gazowego w stały przybiera postać brył geometrycznych, zwanych *kryształami*. Kryształy powstają, gdy roztwór substancyi

np. saletry ulegnie powolnemu wyparowaniu, lub gdy np. siarka zostanie stopiona i zestali się następnie przez ochładzanie, lub gdy substancya lotna np. jod lub trójtlenek arsenu ulotnią się, a gaz ich zostanie zgęszczony na chłodnej powierzchni. Niektóre minerały spotykane w przyrodzie posiadają postać krystaliczną. Nie wiemy jak powstają takie kryształy, lecz to pewne, że powstały powolnie. Stwierdzono, że wielkość kryształów zależy od szybkości ich powstawania. Ciała krystaliczne posiadają *tupliwość* w pewnych kierunkach większą, niż w innych. Przewodnictwo elektryczności i ciepła zależne jest również od kierunku. Symetryczne lub niesymetryczne ugrupowanie cząsteczek powoduje zjawiska pierścieni Newtona w świetle spolaryzowanym i zjawiska dwójłomności.

Ciała nieorganiczne nie posiadające form krystalicznych np. szkło i krzemionka noszą nazwę bezpostaciowych koloidów.

Każda substancya posiada pewną określoną formę w której występuje. Gdy powstaje kryształ np. z roztworu wodnego najmniejsza cząstka widoczna posiada ten sam kształt co i największy kryształ. Kryształy rosną zzewnątrz przez nawarstwianie się.

Układy krystalograficzne. Kryształy dają się ugrupować w sześć układów. Za podstawę tego ugrupowania przyjęto symetrię ugrupowa-

nia materji w stosunku do pewnych linii zwanych osiami, przecinających kryształ w centrum.

Układ I. Posiada 3 osie równe przecinające się pod kątem prostym. Symetria układu cząstek jednaka we wszystkich kierunkach. Naj-

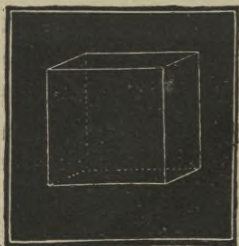


Fig. 53.

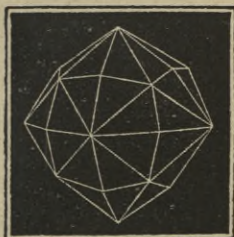


Fig. 54.

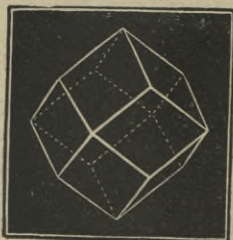


Fig. 55.

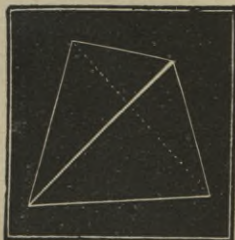


Fig. 56.

Układ I, regularny.

prostsze postacie układu tego są: sześcián, (fig. 53), oktaedr piramidalny (fig. 54), dodekaedr rombówy (fig. 55) i tetraedr prawidłowy (fig. 56). Do substancyj krystalizujących się w tym ukła-

dzie zaliczyć należy: dyament, ałun, sól kamienna, fluoryt, piryt żelazny i granat. Są to osobniki najpospolitsze.

Układ II, heksagonalny. 4 osie: z nich 3 są równe w jednej płaszczyźnie, przecinające się pod kątem 60° ; czwarta dłuższa lub krótsza od

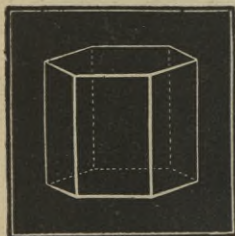


Fig. 57.

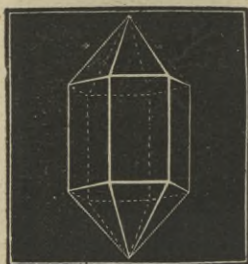


Fig. 58.

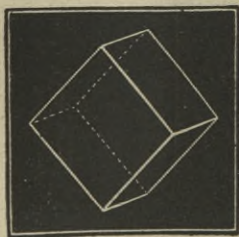


Fig. 59.

Układ II, heksagonalny.

poprzednich przecina poprzednie w centrze pod kątem prostym. Symetria cząsteczek dwojaka. 1) Pryzma sześciocienna (fig. 57). 2) Pryzma z piramidą (fig. 58) i 3) romboedr fig. 59 są najpo-

spolitszemi postaciami tego układu. Kwarc, spat wapienny, beryl, korund, grafit, lód (śnieżne płatki) krystalizują się w układzie heksagonalnym.

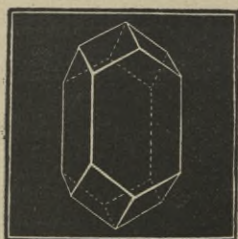


Fig. 60.

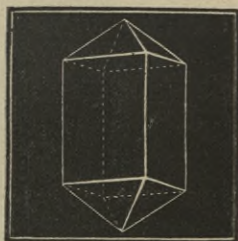


Fig. 61.

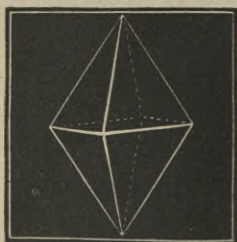


Fig. 62.

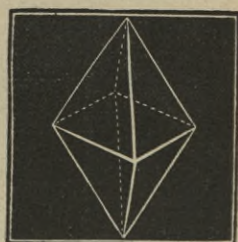


Fig. 63.

Układ III, kwadratowy.

Układ III, kwadratowy. 3 osie pod kątem prostym jedna z nich dłuższa lub krótsza od pozostałych 2. Symetria układu cząstek dwójaka, figury w spoloryzowanym świetle uwidaczniają się w szlifowanych płytkach w kierunku osi

nierównej pozostałym. Najprostsze postacie to pryzmaty kwadratowe pierwszej i drugiej kategorii (fig. 60 i 61) i piramidy pierwszej i drugiej kategorii (fig. 62) wyobrażone w kombinacjach na fig. 63). Formy te przybierają: żelazocyanek potasu, cyrkon i dwutlenek cyny.



Fig. 64.



Fig. 65.

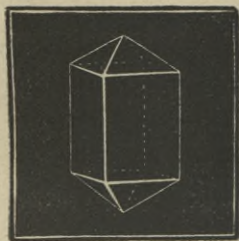


Fig. 66.

Układ IV, rombowy.

Układ IV, rombowy. Trzy osie nierówne sobie przecinające się pod kątem prostym. Główna postać układu tego to piramida rombowa

(fig. 64 i 65) i pryzmat rombowy (fig. 66). Spotykamy następujące substancje: saletrę, siarczan baru, aragonit, topaz i siarkę rodzimą.

Układ V, jednoskośny. 3 osie nierówne. Dwie przecinają się pod kątem skośnym, trzecia stoi do obu poprzednich pionowo. Wiele substancji krystalizuje się w tym układzie, Do nich należą siarka ze stopu, węglan i fosforan sodu, siarczan żelaza, boraks.

Układ VI, trójskośny. 3 osie nierówne, przecinające się pod kątem pochyłym. Asymetryczna piramida i pryzmat (fig. 67). Są to postacie podstawowe tego układu. Siarczan miedzi, kwas borny, albit, dwubromian potasu i niektóre inne substancje krystalizują się w tym układzie lecz formy ich są zazwyczaj złożone.

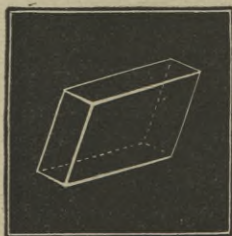


Fig. 67.

Układ VI, trójskośny.

Wszystkie znane formy kryształów dadzą się ugrupować w jednym z tych układów.

Dwupostaciowość i jednopostaciowość. Niektóre substancję są *dwupostaciowe* t. j. spotykane bywają w formach należących do różnych układów. Za przykład służyć mogą: siarka, węgiel wapnia, krzemionka i wiele innych.

Związki o zbliżonym składzie chemicznym mogą mieć tę samą formę są *izomorfne* np. K_2SO_4 — siarczan sodu jest jednopostaciowy z chromianem sodu K_2CrO_4 ; kwasny fosforan potasu KH_2PO_4 i kwasny arsenian potasu KH_2AsO_4 mogą służyć za potwierdzenie tego zdania. Analiza dwu substancji izomorfnych może służyć za dobry środek do oznaczania ciężarów atomowych składników. Analiza mówi nam, że chromian potasu zawiera 52.1 części chromu w związku z potasem w takiej samej ilości, ile tego ostatniego znajduje się w siarczanie potasu w związku z siarką i tlenem. Ponieważ wiemy, że ciężar atomowy siarki wynosi 32.06, wnioskujemy stąd, że 52.1 musi być ciężarem atomowym chromu.

WYKŁAD XX.

Klasa I. Grupa potasowców.

Potas, sól, cez, rubid, lit, amon.

Potas. K. 39.15. Ciężar właściwy 0.875.
Potas odkryty został w 1807 r. przez Sira Humphry Davy, który rozłożył wodzian potasowy na potas, wodór i tlen zapomocą potężnego prądu elektrycznego. Do tego czasu wodziany alkaliczne i ziem alkalicznych uważane były za pierwiastki. Obecnie potas otrzymywany jest zapomocą elektrolizy. Poprzednio otrzymywano go przez ogrzewanie wodzianu potasu z węglem, który przechodził w tlenek węgla i ulatniał się w postaci gazu, a potas metaliczny przedestylowywał się w żarze czerwonym. Otrzymywaniu metalu tego towarzyszy wiele trudności i wymaga specjalnej ostrożności, gdyż para potasu nie tylko spowoduje wybuchy przez zetknięcie się z powietrzem lecz zapala się z wodą przez wydzielanie wodoru. Poprzednio skraplano gaz ten w zbiorniku napełnianym olejem skalnym; powstawał wtedy czarny związek wybuchający przez połączenie się węgla z potasem i spowodowywał nieraz fatalne następstwa.

Potas jest to metal błyszczący, o srebrzystym połysku, miękki, dający się krajać nożem. W 0° jest on kruchy topnieje w 62°5; ogrzany do temperatury niedochodzącej żaru czerwonego paruje, dając delikatną zielonawą parę. Metal ten pochłania tlen gwałtownie i przeistacza się w biały tlenek. Rzucony na wodę zastępuje w niej jeden atom wodoru i daje wodorotlenek KOH. Zjawisku temu towarzyszy wydzielanie się takiej ilości energii, że ciepło powstałe jest w stanie zapalić wodór i zabarwić płomień barwą fijołkową właściwą związkom potasu. Potas łączy się bezpośrednio z chlorem i siarką i niektórymi innymi niemetalami i wydziela ciepło i światło.

Źródła związków potasu. Źródłem pierwotnym potasu jest szpat polny (skaleń) skał granitowych zawierających 2—3% tego pierwiastku. Obecnie nie używa się tego źródła otrzymywania potasu w przemyśle, gdyż byłoby ono za drogie i nie dogodne. Trudno tu oddzielić potas od dwutlenku krzemowego. Rośliny jednak są w stanie wydzielać go stopniowo z tych skał i soli i asymilować. Po spaleniu roślin i wyługowaniu ich wodą otrzymać możemy rozpuszczalne sole potasowe. Surowy ten węglan potasowy służy za materiał do wyrobu wszystkich innych związków. Niektóre inne sole potasowe np. azotan i chlorek spotykane są w znacznych ilościach w różnych miejscach w posta-

ci pokładów na powierzchni lub we wnętrzu ziemi. Główne źródło obecnie stanowią wielkie pokłady soli w Sztasfurcie w Niemczech, gdzie występuje chlorek potasowy obok sodowego. W Kałuszu (Galicya) mamy znaczne zapasy tego minerału, nie ulegają one jednak eksploatacyi. Obok potasu w Sztasfurcie występuje brom. Inne źródło niewyczerpane soli potasowych stanowi woda morska.

Tlenki potasu. Potas łączy się z tlenem w dwa związki, a mianowicie: 1) tlenek potasu K_2O , 2) dwutlenek K_2O_2 .

Tlenek potasu powstaje przez trzymanie cienkich pasków potasu w suchym powietrzu; jest to szarawo-biała krucha substancja, topniejąca poniżej czerwonego żaru i ulatniająca się w wysokiej temperaturze. Tlenek ten łączy się z wodą, wydzielając ciepło i daje wodorotlenek. Reakcyja ta da się wyrazić przez równanie: $K_2O + H_2O = 2KOH$.

K_2O_2 otrzymać można przez utlenianie potasu w wysokich temperaturach.

Wodorotlenek potasu, KOH otrzymać można przez gotowanie 1 części węglanu potasu z 12 częściami wody i dodanie wapna gaszonego. Powstaje tu węglan wapnia, osiadający na dno jako ciężki proszek, a wodzian potasu pozostaje w roztworze.

Na małą skalę roztwór klarowny ulega odparowaniu do sucha w naczyniu srebrnym, następnie stopieniu i rozłupaniu na kawałki, w moździerzu metalicznym. Przygotowany w ten sposób wodzion potasu jest to substancja biała, rozpuszczalna w wodzie, działająca kaustycznie na skórę. Znajduje ona szerokie zastosowanie w przemyśle i pracowniach chemicznych.

Sole potasowe.

Węglan potasu, K_2CO_3 . Sól ta otrzymywaną bywa przez wygotowywanie popiołu roślinnego z wodą i odparowywanie roztworu do sucha; sól czysta otrzymuje się przez krystalizację. Sól tę otrzymać można również z chloru potasu zapomocą procesu analogicznego do otrzymywania sody z soli kuchennej. Węglan potasu jest hygroskopijny. Pochłania on wodę z powietrza. Daje odczyn alkaliczny, barwi lakmus na niebiesko.

Kwaśny węglan potasu, $KHCO_3$. Strumień CO_2 , puszczony przez K_2CO_3 daje $KHCO_3$. Jest to sól kwaśna, biała, nie tak łatwo rozpuszczalna w wodzie jak K_2CO_3 .

Azotan potasu, KNO_3 . Sól ta występuje w postaci wykwitów na powierzchni ziemi w okolicach podzwrotnikowych, szczególnie w Indyach. Może być otrzymana sztucznie przez nitryfikację. Krystalizuje się w pryzmy rombowe, rozpuszcza

się w 7 częściach wody w 15° C i w tej samej objętości wody. Posiada prawie połowę tlenu na wagę, który z łatwością się z niej wydziela; z tego powodu znajduje szerokie zastosowanie jako proch strzelniczy i do fabrykacji ogni sztucznych.

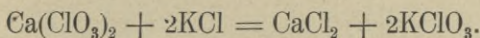
Proch strzelniczy składa się ze scislej mieszanki saletry, węgla drzewnego i siarki. Rozkład powstający po zapaleniu się prochu bywa zwykle opisywany jako połączenie tlenu saletry z węglem i powstanie tlenku i dwutlenku węgla i wydzielanie się azotu; siarka ma się łączyć z potasem. Lecz proch strzelniczy pali się pod wodą i w zamkniętych przestrzeniach. Wielka siła wybuchowa polega na gwałtownem podniesieniu się temperatury spowodowanej przez wzrost objętości. Rozkład, zachodzący w czasie wybuchu, jest jednak znacznie więcej skomplikowany, i nie da się wyrazić przez równania. Praktyka stwierdziła, że najlepszy proch strzelniczy powstaje przez zmieszanie 2 cząsteczek saletry z jednym atomem siarki i 3 węgla. Następująca tablica daje skład prochu armatniego różnych krajów.

	Proch angielski i austriacki.	Pruski.	Chiński.	Francuski.
Saletra	75	75	75.7	75.0
Węgiel	15	13.5	14.4	12.5
Siarka	10	11.5	9.9	12.5

Proch strzelniczy został w ostatnich latach zastąpiony przez *bezdymny*, składający się z celulozy, nitrogliceryny i t. p.

Chlorek potasu, KCl otrzymywany z pokładów soli w Sztasfurcie, w dużych ilościach znajduje się w wodzie morskiej. Krystalizuje się w sześciianach podobnych do soli kuchennej.

Chloran potasu, KClO₃. Fabrykowany na wielką skalę przez rozkład chloranu wapnia, otrzymywanego przez przesycanie wapna gaszonego nadmiarem chloru zapomocą chlorku potasu wedle wzoru:



Chloran potasu rozpuszcza się z trudnością w wodzie zimnej i wydziela się w postaci płytek krystalicznych, a chlorek wapnia zostaje w roztworze. Stosowany do wytwarzania tlenu, fabrykacyi zapalek, w drukarstwie, jako utleniacz i t. p.

Jodek potasu, KI. Sól łatwo rozpuszczalna krystalizująca się w sześciianach, otrzymywana przez rozpuszczanie jodu w potasie kaustycznym, odparowanie i wypalenie masy stałej. Jodek potasu znajduje zastosowanie w fotografii i w medycynie.

Siarczan potasu, K₂SO₄ zawierają rośliny morskie i lądowe; rozpuszcza się on w wodzie

z trudnością. Kwaśny siarczan KHSO_4 jest to sól rozpuszczalna.

Siarczki potasu. Potas łączy się z siarką w szereg związków; najczęściej znane są następujące: K_2S , K_2S_2 , K_2S_3 i K_2S_5 . Są to substancje rozpuszczalne, wydzielające siarkowodór po zadaniu kwasem i nie znajdujące zastosowania w przemyśle. Przez przepuszczanie siarkowodoru przez roztwór potasu żrącego do nasycenia otrzymać można siarkowodorek potasu KSH .

Charakterystyka ogólna związków potasu.

Wszystkie związki potasu barwią płomień na fijołkowo. Widmo płomienia tego charakteryzuje się przez obecność dwu błyszczących linii: jednej czerwonej, drugiej fioletowej. Prawie wszystkie sole potasu rozpuszczalne są w wodzie. Trudno rozpuszczalne są, nadchloran potasu KClO_4 i chloroplatynian potasu K_2PtCl_6 , wydzielający się w małych kryształach sześciennych po dodaniu kwasu chloroplatynowego. Reakcje te służą do rozpoznania soli potasowych.

Sód Na. (Natrium) 23.05.

Ciężar właściwy 0.97. Metal ten odkryty został przez Davy bezpośrednio po wyosobnieniu potasu przez rozkład sody zapomocą prądu elek-

trycznego. Metoda techniczna stosowana poprzednio była podobna do sposobu otrzymywania potasu t. j. polegała na ogrzewaniu węgla z węglanem sodowym. Obecnie elektrolizie poddawany jest wodzion sodu w roztworze wodnym. Cena sodu spadła znakomicie. Sód jest to metal srebrno-biały, miękki w temperaturze zwykłej, topniejący w 95^o6. Ulatnia się on poniżej czerwonego żaru i daje parę bezbarwną. Rzucony na wodę pływa, topnieje i rozkłada ją, wydzielając wodór i dając wodorotlenek. Związki sodu są bardzo pospolite, znajdują się wszędzie; wielkie ilości otrzymywane być mogą z wody morskiej, zawierającej do 3% NaCl i tworzą wielkie pokłady (Wieliczka, Bochnia). Węglan był poprzednio otrzymywany z popiołu roślin. Obecnie wyrób idzie z soli kuchennej lub kamiennej.

Tlenki sodu. Znane są dwa związki sodu z tlenem, a mianowicie: tlenek Na_2O i dwutlenek Na_2O_2 .

Tlenek sodu, Na_2O powstaje przez utlenianie sodu w suchym powietrzu w niskiej temperaturze i daje proszek biały; pochłania on wilgoć z żarłocznością i tworzy NaOH, wodorotlenek.

Dwutlenek sodu, Na_2O_2 jest to proszek żółtawo-biały, powstający przez ogrzewanie sodu do 200^o. Bywa on fabrykowany w ten właśnie sposób i znajduje zastosowanie jako środek bie-

łący i utleniający. Rozpuszcza się on w wodzie, lecz roztwór rozkłada się szybko i wydzieła tlen, pozostawiając wodzian sodowy.

Wodorotlenek sodu, NaOH jest to biała substancja stała, topniejąca poniżej czerwonego żaru, mniej lotna od odpowiedniego związku potasowego; rozpuszcza się w wodzie z łatwością, działa kaustycznie, jest energicznym ługiem i znajduje szerokie zastosowanie w fabrykacji mydła. Produkcja sody kaustycznej opiera się na gotowaniu węglanu sodu z wapnem gaszonym:

$$\text{Ca(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3,$$

i odparowaniu roztworu do sucha. Otrzymywany bywa przez elektrolizę roztworu soli kuchennej. Na powietrzu rozplywa się i pochłania dwutlenek węgla; topnieje w żarze czerwonym.

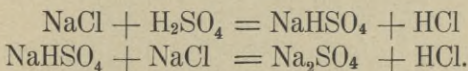
Sole sodu.

Chlorek sodu (sól kuchenna), NaCl. Większość związków sodu wyrabia się z tego produktu naturalnego. Sól spotyka się w grubych pokładach w różnych częściach świata (Galicya, Tyrol, Hiszpania, Węgry, Rosya). Otrzymać ją można z wody morskiej przez wymrażanie i odparowywanie, z niektórych źródeł przez wyparowywanie (tężnie w Ciechocinku). NaCl wydzielony powolnie krystalizuje się w postaci sześciątów prawidłowych. W 15° C rozpuszcza się

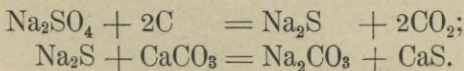
w 2 częściach wody. Rozpuszczalność na gorąco wzrasta nieznacznie.

Węglan sodu, Na₂CO₃. Jest to po za solą kuchenną najważniejszy związek sodowy, wyrobiany na olbrzymią skalę. Otrzymywaną jest ona podług 3 metod: 1) Leblanca, 2) Soluaya, 3) elektrolitycznej.

1. *Metoda Leblanca* składa się z 3 procesów: w pierwszym działamy na gorąco stężonym kwasem siarkowym (komorowym). Powstaje siarczan sodu i kwas solny:



Proces drugi polega na prażeniu siarczanu z węglem i wapnem. Przebieg reakcyi jest następujący:



Trzeci proces polega na ługowaniu sody ze stopionej masy i krystalizowanie jej z roztworu. Proces ten odbywa się w Anglii w piecach wyobrażonych w licu na fig. 68 i w przekroju na fig. 69. Składa się on z wiejkiej panwi z lanego żelaza (a), umieszczonej w centrze pieca, ogrzewanej z pod spodu i z 2 pieców prażalnych lub obrotowych (dd) umieszczonych na końcach; w nich to następuje rozkład soli. Ła-

dunek 30 pudowy dostaje się najpierw do panwi i zostaje też zadany odpowiednią ilością kwasu siarkowego. Kwas solny wydziela się i zostaje zgęszczony w szeregu wież lub rur na-

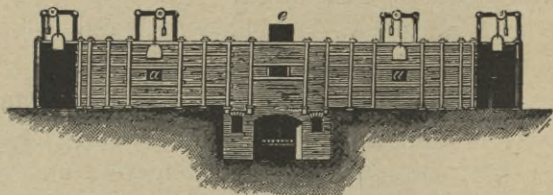


Fig. 68.

pełnionych wilgotnym koksem lub cegłami, mającymi za zadanie zgęszczenie go. Fig. 70 podaje widok podobnej instalacji angielskiej. Ga-

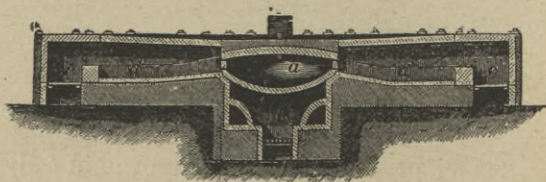


Fig. 69.

zy kwaśne dostają się do B przez A, bieg ich obliczony jest na to aby pochłonać wszystek kwas solny. Proces drugi wykonywany bywa w piecach wyobrażonych przez fig. 71 w części bliższej ogniska. W części b wylugowana i wykrystalizowana soda ulega wypalaniu w celu

otrzymania sody bezwodnej. Soda krystaliczna zawiera $10\text{H}_2\text{O}$. Wzór jej:

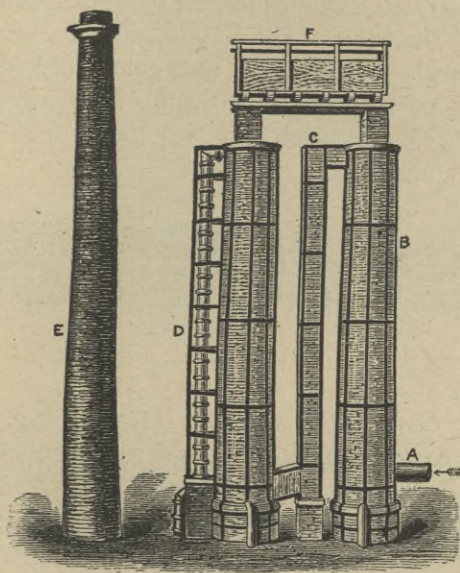
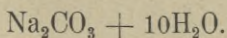
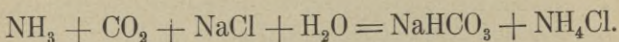


Fig. 70.

2. *Metoda amoniakalna Solwaya.* W ciągu ostatnich lat metoda ta coraz większe znajduje zastosowanie. Steżony roztwór soli kuchennej zostaje nasycany naprzemian amoniakiem i dwutlenkiem węgla pod ciśnieniem. Powstaje

osad kwaśnego węglanu sodu, a chlorek amonu pozostaje w roztworze:



Kwaśny węglan sodu ogrzany rozpada się na Na_2CO_3 , H_2O i CO_2 ; CO_2 idzie z powrotem do fabrykacyi. W procesie tym cała ilość chloru ginie w postaci chlorku wapnia lub magnezu. W ostatnich czasach poczęto przerabiać i te odpadki na chlor.

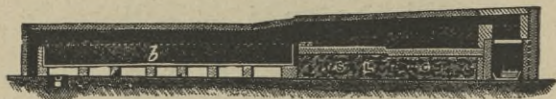


Fig. 71.

3. *Soda elektrolityczna* otrzymywaną jest zapomocą elektrolizy wodnego roztworu soli kuchennej. Ogniwo składa się z naczynia podzielonego na dwie części. Anoda jest z węgla reortowego, katoda z żelaza lub rtęci. W tym ostatnim wypadku otrzymuje się ortęć sodową (amalgamat). Na anodzie wydziela się chlor, a na katodzie wodór i NaOH . NaOH zapomocą CO_2 przeprowadza się w sodę.

Kwaśny węglan sodowy, NaHCO_3 otrzymać można przez działanie dwutlenku węgla na sodę krystaliczną. Jest to biały proszek krystaliczny, przechodzący z łatwością w węglan

obojętny przez ogrzanie. Kwaśny węgiel znajduje zastosowanie jako środek lekarski i do wyrobu wód mineralnych.

Azotan sodu, NaNO_3 występuje w dużych masach w Peru i Chili Północnem i nosi nazwę saletry Chilijskiej „Caliché“. Wywożona jest ona w dużych ilościach i znajduje zastosowanie jako nawóz sztuczny i jako materiał surowy do wyrobu kwasu azotowego.

Siarczan sodu, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ znany jako sól Glaubera. Występuje w wodzie niektórych źródeł mineralnych i znajduje zastosowanie, jako środek leczniczy. Siarczan bezwodny Na_2SO_4 znajduje szerokie zastosowanie do fabrykacji szkła. Z pośród ważniejszych soli wymienić należy:

Tiosiarczan sodu, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ zwany podsiarczynem, stosowany w fotografii; *fosforany sodu*, Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 ; *boraks*, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$; *siarczek sodu*, Na_2S , Na_2SiO_3 — szkło wodne i t. d.

Ogólna charakterystyka soli sodu.

Sole sodu z wyjątkiem metaantymonianu są rozpuszczalne w wodzie. Obecność sodu stwierdzić można przez żółte zabarwienie płomienia. Widmo sodu charakteryzuje się obecnością żółtej linii podwójnej o identycznym po-

łożeniu z ciemną linią widma słonecznego, zwaną linią D. (patrz tablice).

Cez, Cs. 133.0; Rubid, Rb. 85.4.

Oba te metale zostały odkryte w 1861 r. p. Bunsena zapomocą analizy spektralnej. Są one bardzo podobne do sodu i potasu; spowodowywało to często nieodróżnianie ich od tego ostatniego. Spotykają się często lecz w małych ilościach.

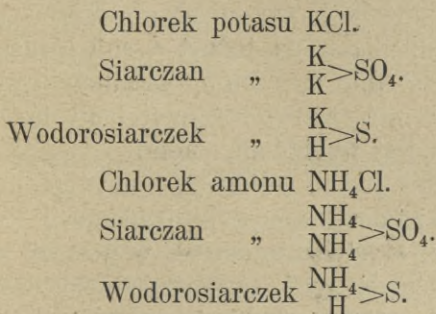
Lit. Li. 70.3.

Ciężar właściwy 0.59. Metal ten otrzymany być może przez rozkład chlorku litowego zapomocą elektrolizy. Jest to metal biały najlżejszy ze wszystkich, topniejący w 180°. Przypuszczano początkowo, że sole litu są bardzo rzadkie; analiza spektralna wykazała, że jest to ciało spotykane szeroko. W małych ilościach spotyka się on w wodzie, mleku, tytoniu, krwi ludzkiej i t. d. Lit jako pierwiastek stoi na granicy alkaliów i ziem alkalicznych. Wodzian, węglan i fosforan rozpuszczają się w wodzie z trudnością. Płomień barwi się na piękny kolor karminowy.

Amon i jego sole.

Sole amonowe mogą być zaliczone do szeregu metali alkalicznych, gdyż własnościami są

do nich bardzo zbliżone. We wszystkich tych solach występuje jon elektrododatni, amon — NH_4 ; gdy grupą tą zastąpimy sód lub potas otrzymamy odpowiednie sole amonu:



Jon (rodnik) amonu NH_4 nie był otrzymany w stanie wolnym, znana jest natomiast ortęć (amalgamat) amonu; otrzymać go można przez umieszczenie ortęci sodowej do roztworu chloru amonu. Ortęć amonu tworzy masę błyszczącą, podnoszącą się na powierzchnię roztworu i rozpadającą na rtęć, amoniak i wodór.

Chlorek amonu, NH_4Cl lub salmiak otrzymać można przez destylację wody amoniakalnej w zakładach gazowych, zbieranie destylatu w kwasie solnym i odparowywanie go do sucha. Sublimowanie surowego siarczanu amonu z solą kuchenną prowadzi do tego samego celu. Sublimowany chlorek amonu tworzy masę włóknistą, łatwo rozpuszczalną

w wodzie. Przez ogrzewanie można go odparować, nie topiąc—sublimuje on.

Węglan amonu, $(NH_4)_2CO_3$. Sól obojętna $(NH_4)_2CO_3$ rozkłada się łatwo na powietrzu, wydzielając amoniak. Otrzymać go można przez dodanie amoniaku do jednej z soli kwaśnych. Przez ogrzewanie mieszaniny salmiaku i węglanu wapnia, otrzymamy sublimat biały przejrzysty, który jest węglanem amonu.

Azotan amonu, NH_4NO_3 otrzymać można przez zobojętnienie amoniaku zapomocą kwasu azotowego; krystalizuje się on w postaci przejrzystych białych igieł. Rozpuszczalny w wodzie, ogrzany do 230° rozkłada się na wodę i podtlenek azotu N_2O (gaz rozweselający).

Istnieją trzy fosforany amonu $(NH_4)_3PO_4$ —trójamonowy, $(NH_4)_2HPO_4$ — kwaśny — dwuamonowy i $(NH_4)H_2PO_4$ — kwaśny jednoamonowy.

Siarczan amonu, $(NH_4)_2SO_4$ otrzymywany jest przez destylację wody pogazowej i przepuszczanie uchodzącego z niej amoniaku przez kwas siarczany. Siarczan jest szeroko stosowany do fabrykacyi alunu, a szczególnie jako zaprawa.

Siarczek amonu, $(NH_4)_2S$. Gdy suchy siarkowodór i suchy amoniak ochłodzone zostaną do -18° , wydziela się związek krystaliczny, bez barwy. W temperaturze zwykłej siarczek amonu traci amoniak i przechodzi w wodorosiarczek $(NH_4)HS$, — ciało bardzo lotne, rozkładające się

w 50° C na amoniak i siarkowodór. Roztwór wodny związku tego służy za odczynnik w laboratorjach; otrzymać go można przez nasycanie amoniaku siarkowodorem. Roztwór bezbarwny posiada zapach niemiły i żółcieje szybko wskutek powstania wielosiarczków amonu i wody.

Charakterystyka ogólna związków amonu.

Sole amonowe łatwo rozpoznać przez ogrzewanie ich z wodzianem sodu lub potasu: czuć wtedy zapach amoniaku. Wszystkie są rozpuszczalne w wodzie z wyjątkiem winianu i chloro-platynianu; są to sole podobne do odpowiednich soli potasowych. Aby oznaczyć sole potasowe usunąć najpierw należy wszystkie sole amonowe przez ogrzewanie i sublimację. Pamiętać należy że NH_3 (amoniak) jest tylko jednym z wielu ciał lotnych o cechach zbliżonych, zwanych aminami.

WYKŁAD XXI.

Klasa II. Grupa wapniowców.

Wapń, stront, bar.

Wapń, Ca, 40.1. Ciężar właściwy 1.85. Wapń stanowi znaczną część skał wybuchowych, wcho-

dzących w skład skorupy ziemskiej, prócz tego w wielkich masach tworzy on całe grzbiety górskie, wapniakowe i marmurowe. Wapń metaliczny otrzymać można przez rozkład chlorku lub jodku zapomocą prądu elektrycznego lub przez ogrzewanie jodku z sodem. Jest to metal biały jak srebro, rozkładający wodę na zimno, utleniający się na powietrzu, palący się ja-skrawym płomieniem na CaO .

Tlenek wapnia (wapno palone), CaO .

Czyste wapno palone otrzymać można przez ogrzewanie marmuru białego w naczyniu z dostępem powietrza. Wapno wypalane bywa w wielkich masach do robienia zapraw do budowy domów z wapniaków ułożonych warstwami naprzemian z węglem. Ulatnia się wtedy dwutlenek węgla, a pozostaje w piecach tlenek wapnia, CaO w postaci brył. Czysty tlenek jest to ciało białe nietopliwe, łączące się chciwie z wodą. Po zalaniu wodą cała masa ogrzewa się, kipi i rozsypuje się w proszek biały i daje wapno gaszone, Ca(OH)_2 . Wodorotlenek ten rozpuszcza się w wodzie; 1 część Ca(OH)_2 rozpuszcza się w 730 częściach wody na zimno i w 1300 części na gorąco. Roztwór nosi nazwę wody wapiennej, pochłaniającej chciwie dwutlenek węgla (analogia do potasowców) z powietrza. Częściowo tej własności zawdzięczają zaprawy swe twardnienie. Składają się one z mieszaniny wapna palonego i krzemionki. Ma-

sa ta mieszana jaknajstaranniej, twardnieje z wodą przez pochłanianie dwutlenku i powstawanie węglanu wapnia. Zaprawy *hydrauliczne*, twardniejące pod wodą (cementy) otrzymywane są przez staranne wypalanie nieczystego wapna, zawierającego glinę i krzemionkę; powstaje krzemian wapniowo-glinowy. Przez zadanie wodą twardnieje on i nie rozpuszcza się w wodzie. Wapno znajduje szerokie zastosowanie w rolnictwie: zubożętnia ono nadmiar kwasów, o ile powstaną one przez rozkład w ziemi materii organicznej i uwalnia potas, zawarty w krzemianach.

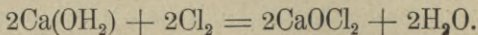
Węglan wapniowy, CaCO₃. Sól ta spotyka się w wielkich ilościach jako wapień, marmur, korale i t. d. Wiele z nich są to szczątki ślimaczków mikroskopowych. Węglan wapnia występuje w postaci krystalicznej jako szpat wapienny Islandski (układ heksagonalny p. r. 59) w jako aragonit (rombowy r. 62, 63); jest to więc substancja dwupostaciowa. Węglan jest przeważnie nierozpuszczalny w wodzie czystej, natomiast łatwo w wodzie zawierającej dwutlenek węgla: zjawisko to tłumaczy t. z. *czasową twardość wody*. Woda taka daje osad węglanu wapnia po przegotowaniu, a więc po odpędzeniu dwutlenku węgla. Znane zło — *kamień kotłowy* powstaje głównie dzięki temu. Usunąć daje się kamień ten przez dodanie sody do wody w samym kotle lub, lepiej, przed wpuszczeniem

jej do kotła. Powstaje wtedy węglan wapniowy obojętny i osiada w postaci pyłu, dającego się z łatwością z kotła wydmuchać.

Siarczan wapniowy, CaSO₄. Spotykany w przyrodzie jako minerał zwany *anhydrytem*, a w kombinacji z 2H₂O jako gips i alabaster. Rozpuszcza się on w 400 częściach wody; jest to zwykle zanieczyszczenie wody źródlanej i spowodowuje t. zw. twardość stałą, t. j. nie dającą się usunąć przez gotowanie. Gips ogrzany umiarkowanie traci 1 cząsteczkę wody, w wyższej temperaturze obie i służy po zadaniu wodą jako masa plastyczna, szeroko znana i stosowana w budownictwie i sztuce.

Chlorek wapnia, CaCl₂ powstaje przez rozpuszczenie wapienia lub marmuru w kwasie solnym. Odparowany daje masę krystaliczną CaCl₂ + 6H₂O; wysuszony zatrzymuje 2H₂O i stanowi masę porowatą, pochłaniającą chciwie wodę. Służy do suszenia innych substancji w laboratorjach. Stopiony traci resztki wody.

Wapno bielące (chlorek), CaOCl₂ otrzymać można przez działanie chloru na wapno gaszone:



Rozpuszczony w wodzie przechodzi w roztwór CaCl₂ + Ca(OCl)₂. Znajduje zastosowanie jako substancja bieląca i przeciwnilna wskutek łatwości wydzielania chloru.

Fluorek wapnia, fluoryt CaF_2 , w przyrodzie występuje w postaci kryształów regularnych, ogrzany z kwasem siarkowym daje fluorowodorek (HF). Z pośród pozostałych związków wapnia wspomnieć należy o *fosforanie trójwapniowym* $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ i apatycie $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaF}_2$. Siarczek wapnia CaS , substancja nierozpuszczalna, powstająca w wielkich ilościach przy fabrykacji sody metodą Leblanca. Pięciosiarczek wapnia CaS_5 , sól rozpuszczalna i węglík wapnia CaC_2 , służący do wyrobu acetyleny. Widmo wapnia posiada szereg linii błyszczących (patrz tablica).

Stront, Sr. 87.6.

Pierwiastek ten spotykany jest w znacznie mniejszych ilościach od wapnia, a nawet baru. Znane są dwie odmiany mineralne, a mianowicie stroncyanit — węglan i celestyn — siarczan. Jako chlorek spotykany jest w nieznacznych ilościach w niektórych źródłach. Sr metaliczny ma barwę żółtawo-białą. Może być otrzymany zapomocą elektrolizy stopionego chloru. Podobny do wapnia co do własności ciężar właściwy posiada 2.54, Ogrzany na powietrzu pali się i daje SrO .

Tlenek strontu, SrO powstaje przez rozkład azotanu zapomocą ogrzewania go. Pochłania on wodę i daje wodorotlenek $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. Ten jest rozpuszczalny w wodzie pochłania dwutle-

nek węgla chciwie i daje SrCO_3 . SrCO_3 i SrSO_4 są nierozpuszczalne i służą za materiał surowy do otrzymywania soli pozostałych. Azotan $\text{Sr(NO}_3)_2$ i chlorek SrCl_2 są w wodzie rozpuszczalne. Są to jedyne sole używane w przemyśle do wyrobu ogni sztucznych czerwonych. Barwią płomień na purpurowo. Reakcyja ta umożliwia wykrycie minimalnych ilości soli.

Bar, Ba, 137.4.

Związki baru spotykane są cokolwiek częściej niż strontu. Minerale: szpat ciężki BaSO_4 i wityryt BaCO_3 to główne źródła tego metalu i jego związków. Bar metaliczny otrzymać można w sposób podobny jak stront i wapń.

Tlenek baru, BaO otrzymać można najłatwiej przez rozkład azotanu przez ogrzewanie; jest to szarawa masa porowata, topniejąca w temperaturze wysokiej, pochłaniająca wodę i wydzielająca znaczne ilości ciepła; powstaje wodzian krystaliczny $\text{Ba(OH)}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Wodzian ten rozpuszcza się w 20 cz. wody zimnej, na powietrzu pochłania szybko CO_2 i staje się mętny.

Dwutlenek baru, BaO₂ otrzymywany przez ogrzewanie tlenku w strumieniu tlenu. Podniesienie temperatury spowodowuje wydzielanie się tlenu. Ten sam skutek pociąga za sobą obni-

żenie ciśnienia. Umożliwia to łatwe otrzymanie tlenu. Jest to b. dobre źródło tlenu.

Chlorek baru, BaCl₂. Ta sól rozpuszczalna jest jedynym z najważniejszych związków baru; krystalizuje się on w płytki, zawierające dwie cząsteczki wody. Wyrabiany jest przez rozpuszczanie węglanu naturalnego w kwasie solnym. Służy do osadzania kwasu siarkowego.

Siarczan baru, BaSO₄ spotykany w przyrodzie w postaci kryształów szpatu ciężkiego, o c. wł. 4.6 (stąd nazwa — od barys — ciężki). Jest to jedna z najtrudniej rozpuszczalnych soli; osiada ona jako biały osad krystaliczny, gdy jaka bądź sól baru zetknie się z roztworem jakiego bądź siarczanu. Służy jako biała farba malarska bardzo trwała „blanc fixe“.

Z innych soli ważniejszych wymienić należy *azotan Ba(NO₃)₂*, sól rozpuszczalną, — *siarczek BaS*, otrzymywany przez ogrzewanie BaSO₄ z węglem; rozkłada się on z wodą i daje Ba(OH)₂ i Ba(SH)₂, oba w wodzie rozpuszczalne; *węglan BaCO₃*, subst. nierozpuszczalną spotykamy w przyrodzie jako witeryt i niektóre inne. Barwią płomień na zielono.

Klasa III. Grupa cynku.

Beryl, magnez, cynk, kadm.

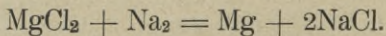
Beryl, Be. 9.I.

Rzadki ten metal spotykany jest w mine-

rale berylu $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{BeO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Jest to biały metal (c. wł. 1.64) podobny bardzo do magnezu co do własności fizycznych i chemicznych. Tworzy tlenek BeO i daje szereg soli rozpuszczalnych, bezbarwnych, o smaku słodkawym.

Magnez, Mg, 24.36.

Ciężar właściwy 1.75. Pierwiastek ten występuje w dużych ilościach w przyrodzie jako węglan wraz z węglanem wapnia w postaci *dolomitu*. Mg metaliczny otrzymuje się z łatwością przez ogrzewanie chlorku z sodem metalicznym:

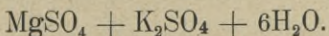


Mg metaliczny posiada barwę białą, topnieje w żarze czerwonym; jest to metal lotny, dający się destylować w jasno czerwonym żarze; stopiony daje się ciągnąć w drut, daje się łać jak bronz, choć z wielkimi ostrożnościami. Pali się jaskrawym białym płomieniem i daje tlenek magnezu MgO . Światło magnezowe posiada wiele promieni czynnych chemicznie i z tego powodu może być używane do fotografowania zamiast światła słonecznego. Magnez nie utlenia się w suchym powietrzu. Zimna woda działa nań z trudnością. Kwas solny i siarczan rozpuszczają z łatwością, wydzielając wodór. W temperaturze wysokiej rozkłada parę wodną.

Tlenek magnezu, MgO jest to biały proszek nietopliwy, otrzymywany przez ogrzewanie azotanu, lub palenie metalu i znany jako magnezja palona stosowany w medycynie. Łączy się z kwasami i daje sole magnezu. Wodorotlenek $Mg(OH)_2$, otrzymywany przez działanie wodorotlenku sodu na sole magnezu jest w wodzie nierozpuszczalny. Najważniejsze sole magnezu są następujące:

Chlorek magnezu, $MgCl_2$, sól topliwa otrzymywana przez odparowywanie rozpuszczonej w kw. solnym magnezji z równą ilością salmiaku. Po stopieniu się salmiak sublimuje, a chlorek magnezu pozostaje. Spotykany w wodzie morskiej i pokładach soli Sztasfurtu w postaci kryolitu $MgCl_2 + KCl + 6H_2O$. Chlorek magnezu znajduje szerokie zastosowanie w celu odplamiania materji bawełnianej.

Siarczan magnezu, $MgSO_4$. Jest to substancja rozpuszczalna, spotykana w niektórych źródłach, jako sole osadowe $MgSO_4 + 7H_2O$ i w Sztasfurcie w postaci kiserytu $MgSO_4 + H_2O$. Wyrabiany jest z dolomitu przez osuszenie siarczanu wapnia zapomocą kwasu siarkowego. $MgSO_4$ tworzy z siarczanami alkaliów sole podwójne, w których siarczan metalu lekkiego zastępuje jedną cząsteczkę wody:



Węglan magnezu, $MgCO_2$ jest to związek nierozpuszczalny, spotykany w przyrodzie jako *magnezyt*.

Magnez podobny jest z wielu względów do metali grupy ziem alkalicznych, odróżnia się od nich przez rozpuszczalność węglanu w chlorku amonu i przez rozpuszczalność siarczanu w wodzie. Magnez tworzy nierozpuszczalną sól podwójną fosforanu amonu $Mg(NH_4)PO_4 + 6H_2O$.

Cynk, Zn, 65.4.

Gęstość pary 32.7. Ciężar cząsteczkowy 65.4. Wzór cząsteczkowy Zn_2 . Ciężar właściwy 6.9. Cynk spotykany jest obficie. Jest to metal bardzo pożyteczny, zbliżony do magnezu co do własności; daje się on jednak łatwiej otrzymać z rud niż magnez. Główna ruda cynkowa to siarczek czyli blenda cynkowa i węglan (galman). Oba spotykane u nas w kraju i na Śląsku Pruskim. W celu otrzymania cynku poddaje się rudy prażeniu t. j. ogrzewaniu do wysokiej temperatury w dostępie powietrza w celu przeistoczenia siarczku i węglanu w tlenek; ruda stopiona ulega następnie zmieszaniu z miałem węglowym i ogrzewaniu w retortach ze specjalnej gliny ogniotrwalej. Tlenek cynku zostaje odtleniony za pomocą węgla, tlenek węgla ulata, a cynk metaliczny destyluje się i z łatwością ulega zgęszczeniu. Cynk jest to metal nie-

bieskawo-biały o budowie krystalicznej; w temperaturze zwykłej jest on cokolwiek kruchy, lecz po ogrzaniu do 130° C daje się walcować, ciągnąć i kuć z łatwością. Gdy temperatura podniesie się do 200° staje się znów kruchy i daje się tłuc w moździerzu. Topnieje on w 419° w żarze czerwonym (940°) zaczyna wrzeć i ulatnia się, lub w obecności powietrza zapala się zielonawym płomieniem i przeistacza w tlenek. Powietrze suche nie działa na cynk. Służy on do krycia dachów. Rozpuszcza się z łatwością w kwasach rozcieńczonych, wydzielając wodór. Bronz to stop z dwu części miedzi i jednej części cynku.

Tlenek cynku, ZnO jest to jedyny znany związek cynku z tlenem i daje się otrzymywać przez spalanie tego metalu lub przez osadzanie wodorotlenku i wypalanie go. Tlenek cynku jest to nierozpuszczalny proszek biały, żółciejący w wyższej temperaturze; po ostudzeniu biała barwa powraca. Służy on jako farba, zwana bielą cynkową. Rozpuszczony w kwasach daje sole.

Siarczan cynku, $ZnSO_4 + 7H_2O$, sól rozpuszczalna krystalizująca się w długich pryzmach, zwana witryolem białym. Sól ta jest izomorfna z siarczanem magnezu i tworzy szereg soli podwójnych.

Chlorek cynku, $ZnCl_2$ jest to substancja biała przeświecająca, powstająca przez spalanie

cynku w chlorze, lub przez rozpuszczanie w HCl. Ulatnia się w temperaturach wysokich i posiada gęstość pary 67.6, odpowiadającą powyższemu wzorowi.

Siarczek cynku, ZnS spotykany jako minerał, zwany blendą, przeważnie zabarwiony przez domieszki; sztucznie otrzymany ma postać masy kłaczkowatej, nierozpuszczalnej w kwasie octowym, lecz rozpuszczalnej w kwasach mineralnych.

Węglan cynku, ZnCO₃, substancja nierozpuszczalna zwana galmanem.

Sole cynku dają się rozpoznać przez rozpuszczalność wodorotlenku w nadmiarze wodorotlenku potasu, sodu lub amoniaku, przez powstawanie białego siarczku o cechach podanych powyżej i przez powstawanie zielonego zabarwienia w czasie ogrzewania w płomieniu dmuchawki na węglu soli cynkowych z chlorkiem kobaltu.

Kadm, Cd, II2.4.

Gęstość pary 56.2. Wzór cząsteczkowy, Cd. Ciężar właściwy, 8.5. Jest to metal dość rzadki spotykany w nieznacznych ilościach w rudach cynkowych. Jest on podobny do cynku. Jest on lotniejszy od cynku. Jest to metal biały, kowalny o ciężarze właściwym 8.5, topniejący w 320° i wrący w 770°. Różni się od cyn-

ku, gdyż posiada jasno-żółty siarczek nierozpuszczalny w wodzianach i kwasie solnym. Zapala się przez ogrzewanie w powietrzu i daje brunatny tlenek CdO . Chlorek, $CdCl_2$ i siarczan, $CdSO_4$ są w wodzie nierozpuszczalne.

WYKŁAD XXII.

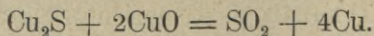
Klasa IV. Grupa miedzi.

Miedź, rtęć, srebro.

Miedź, Cu, 63.6. Ciężar właściwy 8.93.
Miedź jest to metal bardzo ważny, szeroko stosowany w przemyśle, znany zdawna, gdyż spotyka się w przyrodzie w stanie rodzimym i może być z łatwością wydzielany przez odtlenianie. Miedź rodzima spotyka się w znacznych ilościach w Ameryce Północnej i w innych miejscach w postaci sześcianów, lecz głównym źródłem miedzi są rudy następujące: 1) związek miedzi, siarki i żelaza znany jako piryt miedziany, (chalkopiryt) $CuFeS_2$; 2) siarczek miedzawy Cu_2S ; 3) węgiel miedziowy lub malachit, $CuCO_3 + Cu(OH)_2$ i tlenek miedzawy Cu_2O . Czysta miedź metaliczna może być otrzymana przez odtlenianie tlenku w strumieniu wodoru lub rozkład elektrolityczny soli miedzi.

Metalurgia miedzi. Proces otrzymywania miedzi z tlenków i węglanu jest bardzo prosty, polega on na odtlenianiu ich z węglem i krzemionką w piecu szybowym. Sprawa ta staje się skomplikowaną, gdy pracować będziemy z rudami siarkowemi, a mianowicie pirytami miedzianymi. W tym wypadku należy rudy prażyć wielokrotnie w celu częściowej przemiany siarczków żelaza i miedzi w tlenki; rudy utlenione ulegają stopieniu w piecach szybowych po dodaniu piasku lub szlaki krzemionkowej. W tym wypadku tlenek miedzi przeistacza się w siarczek, a tlenek żelaza łączy się częściowo z krzemem i tworzy lekką szlakę topliwą.

Nieczysty siarczek z miedzi wraz z częścią siarczku żelaza topnieje i osiada w dolnej części pieca, tworząc kamień miedziany; przez powtarzanie operacji tej otrzymać można czysty siarczek miedziawy — kamień biały. W celu otrzymania miedzi metalicznej poddaje się ten kamień prażeniu i topieniu w dostępie tlenu. W pierwszym okresie operacji część siarki wypala się i powstaje tlenek miedzi; w następnym okresie tlenek ten działa na siarczek pozostały i daje dwutlenek siarki i miedź metaliczną:



W celu usunięcia resztek tlenku poddaje się miedź stopioną mieszaniu świeżemi gałęzia-

mi. Miedź metaliczna posiada barwę czerwoną. Jest to metal bardzo kowalny, ciągliwy i odporny na zerwanie. Drut 2 mm. średnicy wytrzymuje obciążenia 140 kilogramów; topnieje ona w żarze czerwonym i ulatnia się w żarze białym, nadając płomieniowi z wodoru zabarwienie zielone. Jest to jeden z najlepszych przewodników ciepła i elektryczności. Miedź nie utlenia się łatwo ani w suchem ani wilgotnem powietrzu, lecz w żarze czerwonym z łatwością. Miedź nie rozkłada pary wodnej w żarze czerwonym. W postaci pyłku rozpuszcza się powolnie w kwasie solnym wydzielając wodór; ogrzana ze zgęszczonym kwasem siarkowym daje dwutlenek siarki, wodę i siarczan miedzi. Kwas azotowy daje azotan miedzi i tlenki azotu.

Stopy miedzi. Istnieje wiele stopów miedzi, mających duże znaczenie. Mosiądz jest to stop zawierający koło $\frac{2}{3}$ miedzi i $\frac{1}{3}$ cynku; jest to materiał twardszy od miedzi i daje się obrabiać z łatwością; dodatek 1 do 2% ołowiu czyni stop przydatnym do wielu celów. Metal żółty służący do obijania okrętów morskich zawiera 60% Cu. Bronz, metal armatni, metal dzwonowy i lustrzany są to inne stopy miedzi i cyny w rozmaitych proporcjach. Stają się one twarde i kruche przez powolne ochładzanie, lecz miękkie i kowalne przez raptowne ochładzanie w zimnej wodzie po ogrzaniu w żarze czerwo-

nym. Miedź tworzy dwa szeregi związków: *miedziowe* i *miedziawe*.

Związki miedziowe.

Tlenek miedziowy, CuO otrzymać można przez ogrzewanie miedzi w strumieniu powietrza lub tlenu lub przez rozkład azotanu. Daje on sole miedziowe niebieskie i zielone, nadaje szkłu słabo zielone zabarwienie i znajduje w laboratorium zastosowanie do spalań organicznych. Wodorotlenek miedziowy $Cu(OH)_2$ otrzymywany jest w postaci niebieskiego osadu, gdy dodamy wodorotlenku sodu do soli miedziowych. Ogrzany do 100° wodzian traci wodę i zostawia czarny proszek. Tlenek miedziowy rozpuszcza się w kwasach i daje szereg soli dobrze krystalizujących się. Najważniejsze z nich są następujące:

Siarczan miedzi, $CuSO_4 + 5H_2O$, znany jako wityriol niebieski jest fabrykowany na szeroką skalę przez rozpuszczanie tlenku miedzi w kwasie siarkowym. Krystalizuje się on w duże kryształy niebieskie układu trójskośnego. Ogrzany do czerwoności traci wodę krystalizacyjną i tworzy proszek biały, rozkładający się następnie i dający tlenek miedzi. Siarczan miedzi znajduje zastosowanie w drukarstwie, farbiarstwie i innych barwników miedzianych. Siarczan miedzi daje w nadmiarze amoniaku roztwór ciemno-niebieski, stanowiący ciekawy zwią-

zek krystalizujący się o wzorze $\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Przez ogrzanie otrzymuje się zielony siarczan o wzorze $\text{CuSO}_4 + 2\text{NH}_3$. To niebieskie zabarwienie służy do wykrycia obecności miedzi.

Azotan miedzi, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, sól łatwo rozpuszczalna, krystalizująca się w wielkie pryzmy niebieskie, otrzymywaną jest przez rozpuszczanie miedzi w kwasie azotowym. *Chlorek miedziowy*, CuCl_2 powstaje przez działanie chloru na tlenek miedzi; powstają kryształy żylaste $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, rozpuszczalna w wodzie i alkoholu. Roztwór alkoholowy pali się zielonym płomieniem.

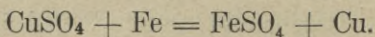
Nierozpuszczalne sole miedzi: *siarczek miedzi*, CuS , otrzymywany jako czarny osad przez przepuszczenie siarkowodoru przez zakwaszony roztwór soli miedziowej. *Węglan miedzi*, CuCO_3 nieznan jest w stanie czystym, jako osad zielony przez dodanie roztworu węglanu sodu do soli mineralnych, $\text{CuCO}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2$, zawiera zawsze wodorotlenek i jest identyczny z malachitem.

Związki miedziawe.

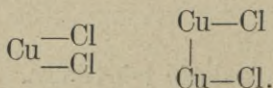
Tlenek miedziawy, czerwony tlenek, Cu_2O spotykany w przyrodzie w formie krystalicznej (Miedzianka pod Chęcunami). Nadaje on szkłu (otrzymywany sztucznie przez ogrzewanie $\text{CuO} +$

Cu) piękne zabarwienie purpurowe i tworzy on z kwasami sole bezbarwne pochłaniające chciwie tlen z powietrza i przechodzi w odpowiednie sole miedziowe. Najważniejszym z tych soli jest Cu_2Cl_2 białe ciało stałe, otrzymywane przez rozpuszczanie mieszaniny tlenku miedziowego i miedzi w kwasie solnym.

Sole miedzi dają się ujawnić: przez 1) powstawanie czarnego siarczku nierozpuszczalnego; 2) niebieskiego wodzianu czerniejącego pod wpływem ogrzewania, 3) ciemno-niebieskie zabarwienie zapomocą amoniaku; 4) pokrywanie żelaza metalicznego o czystej powierzchni warstwą czerwonej miedzi wydzielającą się z roztworu soli:



Miedź jest, zdaje się, dwuwartościową w związkach miedziowych i miedziawych, gdyż gęstość pary chlorku miedziawego wskazuje na wzór cząsteczkowy Cu_2Cl_2 . Wzory obu chlorków dadzą się wyrazić jak następuje:



Rtęć, Hg (Hydrargyrum) 200.0.

Gęstość pary 100. Ciężar cząsteczkowy 200.0. Wzór cząsteczkowy Hg. Ciężar właści-

wy w 0° , — 13.595. Rtęć spotyka się w stanie rodzimym, przeważnie jednak jako siarczek (cy-nober), spotykany w Almadenie (Hiszpania), w Idryi (Illirya), Kalifornii, Chinach i Japonii. Metal daje się otrzymać z łatwością przez prażenie rud — siarka wypala się jako dwutlenek, metal zaś ulatnia się i zostaje skroplony.

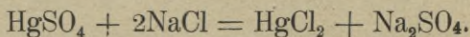
Rtęć jest to jedyny metal ciekły w temperaturze zwykłej; zamarza ona w -40° , krystalizuje się w ośmiościanach; w stanie stałym daje się mleć i posiada ciężar właściwy 14.0. Wre ona w 357° (w porównaniu z term. powietrznym) i wyparowuje się w temperaturze zwykłej. Gęstość pary wynosi 100.00. Cząsteczka zawiera jeden atom. Czysta rtęć nie utlenia się w suchym powietrzu, lecz ogrzana do 350° pochłania powtórnie tlen i przechodzi w czerwony tlenek. Łączy się ona bezpośrednio z chlorem, bromem, jodem i siarką. Kwas solny nie działa na rtęć. Kwas siarkowy wydziela SO_2 i daje HgSO_4 ; kwas azotowy—tlenki azotu i azotan $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Znajduje ona szerokie zastosowanie w ekstrakcyi złota z rud (amalgamacya) i fabrykacyi luster i do celów podobnych. Rtęć i jej sole są to wybitne środki lecznicze. Jest ona dwuwartościowa podobnie jak miedź i daje dwa szeregi soli: *rtęciowe* i *rtęciawe*.

Związki rtęciowe.

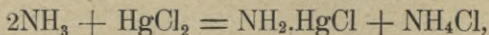
Tlenek rtęciowy, HgO otrzymać można przez łagodne ogrzewanie azotanu lub przez ogrzewanie do 300° rtęci metalicznej w dostępie powietrza. Otrzymany w ten sposób tlenek ma wygląd proszku krystalicznego.

Azotan rtęciowy; Hg(NO₃)₂ powstaje przez działanie nadmiaru kwasu azotowego na rtęć lub tlenek HgO.

Chlorek rtęciowy, HgCl₂, sublimat otrzymywany jest na wielką skalę przez ogrzewanie mieszaniny siarczanu rtęciowego HgSO₄ z solą kuchenną:



Powstaje on również przez spalanie rtęci w chlorze. Jest to gwałtowna trucizna; rozpuszcza się on w wodzie i krystalizuje się w oktaedry regularne; topnieje w 288° i wre w 303°. Dodanie amoniaku do roztworu chlorku rtęciowego daje t. zw. osad biały o wzorze NH₂.HgCl.

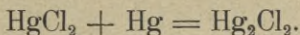


Siarczek rtęciowy, cynober HgS występuje jako minerał, i może być otrzymany sztucznie przez ogrzewanie mieszaniny siarki z rtęcią. Osadzony z roztworu soli rtęciowej zapomocą siarkowodoru ma wygląd czarnego proszku bez-

postaciowego; przesublimowany czerwienieje i krystalizuje się.

Związki rtęciawe.

Najważniejszy z nich jest to *chlorek rtęciawy*, *kalomel* Hg_2Cl_2 . Jest on otrzymywany stopniowo przez ogrzewanie mieszaniny 3 części rtęci metalicznej rozpylonej z 4 cz. sublimatu. Metal łączy się z sublimatem i daje kalomel:



Kalomel sublimuje się i osiada jako ciało stałe. Musi on być starannie wymyty od $HgCl_2$, który mógłby nie rozłożyć się. Kalomel jest to proszek biały, nierozpuszczalny w wodzie; czerwienieje on pod działaniem amoniaku. Znajduje zastosowanie w medycynie.

Tlenek rtęciawy, Hg_2O powstaje przez ogrzewanie kalomelu w nadmiarze sody żrącej. Jest to czarny proszek. Pod działaniem promieni słońca lub przez ogrzewanie do 100° rozkłada się na rtęć i tlenek rtęciawy.

Azotan rtęciawy, $Hg_2(NO_3)_2$ powstaje przez działanie rozcieńczonego kwasu azotowego na nadmiar rtęci.

Związki rtęci dają się uwidocznić: 1) przez osadzenie czarnego siarczku HgS , nierozpuszczalnego w kwasie azotowym, 2) przez otrzymywanie metalicznego nalotu zapomocą ogrzania

związków z sodą, 3) osadzanie metalu na miedzi. Sole rtęciawe rozpoznać można na zasadzie powstania osadu kalomelu, rtęciowe zaś przez otrzymanie czerwonego jodku HgJ_2 .

Srebro. Ag (Argentum). 107.93.

Ciężar właściwy 10.5. Srebro znane było przez starożytnych. Spotyka się ono w stanie rodzimym i w związkach z siarką, antymonem, chlorem i bromem. Spotyka się również w nieznacznych ilościach wraz z galeną. Otrzymywać go można z korzyścią z rud ołowianych, gdy zawierają one do 4 funtów na 100 pudów galeny. Metoda otrzymywania srebra zależy od składu rudy. Całość srebra daje się skupić w nieznacznej ilości ołowiu przez krystalizację częściową z roztopu. Ołów metaliczny krystalizuje się, a srebro pozostaje w roztopie. Szczerzenie (kupelacya) utlenia ołów i pozostawia srebro. Otrzymać można srebro i drogą mokrą przez prażenie siarczków ołowiu, srebra a następne ługowanie roztworami tiosiarczanów, kwasu siarkowego lub soli kuchennej.

Srebro jest bardzo dobrym przewodnikiem ciepła i elektryczności i daje się bardzo dobrze wyciągać w drut. 1 gram srebra dać może drucik mający 2600 metrów długości.

Stopy srebra. Czyste srebro znajduje sze-

rokie zastosowanie w przemyśle, zwykle jednak używane są stopy z nieznaczną ilością miedzi.

Związki srebra. Srebro posiada dwa tlenki: Ag_2O tlenek i Ag_2O_2 dwutlenek srebra. Pierwszy powstaje przez osadzanie wodorotlenku z roztworów wodnych soli srebra za pomocą wodorotlenku sodu lub potasu i prażenie go. Jest to materiał surowy do otrzymywania wszystkich innych soli srebra. Drugi powstaje przez działanie ozonu na srebro metaliczne.

Azotan srebra (lapis), $AgNO_3$ jest to najważniejsza sól rozpuszczalna srebra. Powstaje przez odparowywanie roztworu srebra w kwasie azotowym w postaci dużych płyt krystalicznych. Rozkłada się w słońcu w zetknięciu z materiami organicznymi, dając czarny związek o składzie mieszanym. Służy za wieczny atrament do znaczenia bielizny.

Chlorek srebra, $AgCl$ jest to jedna z najważniejszych soli nierozpuszczalnych. Sól ta spotyka się w przyrodzie i osiada w przyrodzie w postaci białych kłaczków przez zadanie chlorem jakiej bądź soli srebrzej rozpuszczalnej. W świetle słonecznym ciemnieje. Bliższy skład tego ciemnego związku nie jest znany. W obecności substancji organicznych rozkład idzie szybko: na tem opiera się fotografia. $AgCl$ topnieje w 260° , a w wyższych temperaturach ulatnia się. Cynk i kwas siarkowy z łatwością wydzielają Ag metaliczne. Chlorek nie rozpu-

szcza się w czystej wodzie, lecz jest rozpuszczalny w zgęszczonym kwasie solnym i w roztworze soli kuchennej. W amoniaku rozpuszcza się z łatwością; to samo powiedzieć można i o siarczanie sodu (zastosowanie w fotografii do utrwalania).

Bromek srebra, $AgBr$, opada jako biały osad po dodaniu do azotanu bromku alkaliów. Światło działa nań również. Rozpuszcza się w amoniaku i siarczanach. *Jodek srebra*, AgJ jest to proszek żółty, nierozpuszczalny w wodzie i amoniaku, rozpuszczalny w tiosiarczanach. *Siarczek srebra*, Ag_2S spotykany w przyrodzie w postaci błyszczu srebra. Osiada jako czarny proszek przez działanie H_2S na roztwory soli srebra.

Sole srebra w niektórych związkach są analogiczne do soli rtęciowych i miedziawych. Gęstość pary $AgCl$ oznaczona została w temp. 1700° i posiada wzór $AgCl$. Różni się on więc od Cu_2Cl_2 i Hg_2Cl_2 .

Wykrycie srebra skutecznia się z łatwością przez otrzymanie białego osadu chlorku za pomocą kwasu solnego, nierozpuszczalnego w kwasach solnym i azotowym, rozpuszczalnego w amoniaku. W płomieniu dmuchawki łatwo jest otrzymać metal, gdy odtleniają go inne metale z łatwością np. żelazo, miedź i rtęć.

Klasa V. Itr, Erb, Cer, Lantan, Neodym, Prazeodym, Iterb, Skand, Samar.

Metale te spotykają się przeważnie w minerałach znajdujących w Skandynawii i St. Zj. Am. Północnej. Najważniejsze są: gadolinit, ceryt, ortyt i samarskit. Cer i lantan zostały wyosobnione: są one kruche i mają barwę szarą żelaza. Wszystkie te metale dają trójtlenki, a ich siarczany łączą się z siarczanem potasu dając sole podwójne: $Ce_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4$.

Klasa VI. Glin, Gal, Ind, Tal.

Glin, Al. (Aluminium). 27.I.

Ciężar właściwy 2.6. Metal ten spotyka się w wielkich ilościach w związku z krzemem i tlenem w szpacie polnym i wszystkich starych skałach, w glinie, marglu, mące i niektórych minerałach krystalicznych. Glin metaliczny otrzymywano poprzednio przez działanie sodu w temperaturze wysokiej na sól podwójną chlorku glinowo-sodowego. W ostatnich czasach cała ilość glinu otrzymywaną jest za pomocą prądu elektrycznego między biegunami z węgla. Wyrabiany obecnie [na wielką skalę (u Wodospadu Niagary i Reńskiego w Neuhausen)] znajduje zastosowanie w przemyśle do wie-

lu celów. Bronz glinowy składa się z 1 cz. Al. i 9 cz. Cu.

Glinka, tlenek glinu, Al_2O_3 , Ciężar właściwy 3.9. Jest to jedyny znany tlenek glinu. Spotykany w przyrodzie jako korund, rubin, szafir i zanieczyszczony jako szmergiel. Wodorotlenek otrzymać można przez dodanie amoniaku do soli glinowej. Jest to osad biały kłaczkowaty, $Al(OH)_3$ i ogrzany daje proszek bezpostaciowy glinki Al_2O_3 . Glinka po wypaleniu rozpuszcza się z trudnością w kwasach i zasadach, gdy wodorotlenek bardzo łatwo. Wodzian jest to mocna zasada. Najpospoliciej znany jest ałun, mający odczyn kwaśny. Wodzian znajduje szerokie zastosowanie w farbiarstwie i drukarstwie jako zaprawa i daje na tkaninach roślinnych nierozpuszczalne laki.

Chlorek glinu, $AlCl_3$ jest to białe ciało lotne otrzymywane przez ogrzewanie mieszaniny glinki i węgla drzewnego w strumieniu chloru. Gęstość pary odpowiada wzorowi $AlCl_3$. Siarczan glinu, $Al_2(SO_4)_3$ jest to sól rozpuszczalna, wyrabiana w dużych ilościach jako zaprawa przez rozpuszczanie glinki w kwasie siarkowym. Największe znaczenie mają jednak sole podwójne zwane ałunami. Są to sole krystaliczne skład których uwidocznia się przez wzór ałunu najpospolitszego glinowo-potasowego: $Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24H_2O$. Krystalizują się one w oktaedry regularne. Mogą one być otrzymywane

przez rozpuszczanie siarczanów razem i powolne krystalizowanie. W przemyśle ogrzewają surowy krzemian glinowy lub bauksyt (surowy wodnian glinowo-żelazowy) z kwasem siarkowym rozcieńczonym i dodają siarczanu amonu do roztworu siarczanu glinu, który powstaje. Po ochłodzeniu krystalizuje się ałun i zostaje oczyszczony przez ponowną krystalizację.

Znane są całe szeregi ałunów np. sodowy, amonowy, chromowy, manganowy, żelazowy i t. d. Są to ciała izomorfne; kryształy jednego rosnąć mogą na kryształach drugiego.

Glina jest to krzemian glinu, powstający przez rozkruszenie się i rozkład szpatu polnego pod działaniem powietrza i wody, która rozpuszcza sole alkaliów. Wzór szpatu polnego da się wyrazić przez $AlKSi_3O_8$. *Kaolin* czyli *glina* porcelanowa jest to najczystsza odmiana rozłożonego szpatu polnego, który zawiera w sobie żelazo i inne domieszki. Istnieje szereg pięknych kryształów, zawierających krzemiany glinu wraz z ziemiemi alkalicznemi i alkaliami np. granat, mika, lepidolit i w. innych. Sole glinowe uwidocznić można w roztworach przez zadanie ich amoniakiem; powstaje osad biały, nierozpuszczalny w nadmiarze amoniaku rozpuszczalny w wodzianie sodu lub potasu. Związki stałe, zwilżone solami kobaltu w płomieniu dmuchawki zabarwiają się na zielono.

Szkło, porcelana i wyroby garncarskie.

Krzemiany metali alkalicznych rozpuszczalne są w wodzie i nie krystalizują się. Krzemiany ziem alkalicznych rozpuszczają się w kwasach i krystalizują się. Mieszanina obu stopiona nie rozpuszcza się w wodzie i nie ma postaci krystalicznej. Mieszanina taka nosi nazwę szkła. Znamy cztery główne rodzaje szkła wyrabianego w przemyśle, różniące się składem i własnościami: 1) *Szkło szybowe* (crown) składające się z krzemianów sodu i wapnia, 2) *Szkło czeskie* — krzemiany potasu i wapnia, 3) *Kryształ* (flintglas) — krzemiany potasu i ołowiu i 4) *zwykłe szkło butelkowe* składające się z krzemianów sodu, wapnia, żelaza i glinu. Pierwszy i trzeci gatunek są łatwo topliwe. Szkła potasowe są trudno topliwe. Dodanie tlenku ołowiu podnosi ciężar właściwy i połysk szkła, zarówno jak i topliwość. Do użytku domowego przydatniejszy jest kryształ, a w pracowniach chemicznych szkło szybowe. Szkła czeskie znajdują zastosowanie do spalań organicznych w laboratoryach.

Wszystkie wysokie gatunki szkła wymagają czystych materiałów i dobrego przerobu. Materiały są topione przeważnie z dodatkiem okruchów starego szkła, ilość których wynosi $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ całego ładunku. Po wydęciu lub zwal-

cowaniu wyroby uledez muszą powolnemu chłodzeniu; w razie przeciwnym są one tak kruche, że stają się niezdatne do użytku, gdyż pękają. Oto skład ładunków ważniejszych odmian szkła:

Szkło szybowe:

Piasek kwarcowy	100	części.
Wapień mielony	36	„
Soda	24	„
Siarczan sodu	12	„
Trójtlenek arsenu	$\frac{1}{3}$	„
Okruchy szkła	100	„

Szkło czeskie:

Piasek kwarcowy czysty	100	części.
Węglan potasu	60	„
Wapno palone	8	„
Okruchy	40	„
Dwutlenek manganu	$\frac{3}{4}$	„

Szkło lustrzane:

Piasek kwarcowy	100	części.
Soda	35	„
Wapień (l. kreda)	5	„
Trójtlenek arsenu	$\frac{1}{5}$	„
Okruchy	100	„

Kryształ:

Piasek kwarcowy	100	części.
Tlenek ołowiu	20	„

Węglan potasu	40	„
Saletra	2	„
Okруchy	50—100	„

Szkoło barwne. Niektóre tlenki metali barwią szkło, gdy dodane zostaną w ilościach nieznacznych. Tlenek żelaza barwi na ciemno-zielono (szkło butelkowe); mangan nadaje odcień wiśniowy. Fakty te spowodowują stosowanie obu czynników w celu otrzymania szkła bez barwy. Dodanie As_2O_3 i saletry ma ten sam skutek. Barwy i imitacje kamieni sztucznych otrzymać można przez dodanie małych ilości tlenków. Małe ilości tlenku kobaltu dają barwę szafiru, tlenek miedziawy barwi na purpurowo, tlenek żelazowy na topazowo żółto.

Porcelana i wyroby garncarskie. Różne odmiany porcelany, fajansu i innych składają się z krzemianu glinu, a właściwie gliny w stanie mniej lub więcej czystym, pokrytej topniejącą w temperaturze wysokiej polewą, nadającą powierzchnię gładką i zlewającą w jedną całość masę porowatą skorupy. Do wyrobu porcelany używają najlepszych gatunków glinki białej, powstającej przez rozkład stopniowy szpatu polnego. Fajans wyrabiany jest z gliny pospolitszej. Polewa porcelanowa robiona jest ze sproszkowanego szpatu polnego. Biskwit czyli porcelanę porowatą zanurza się do naczynia zawierającego pyłek ten zawieszony w wodzie. Po osu-

szeniu wypala się w żarze białym. Fajansowe i gliniane naczynia otrzymują inną polewę, często z soli kuchennej, która w wysokiej temperaturze pieca ulatnia i rozkłada się, tworząc warstwę krzemianu topliwego i czyniąc skorupę nieprzemakalną.

Gal. Ga. 70.00.

Odkryty w 1876 r. przez De Boisbaudrana w pewnych rudach cynkowych, spotykanych w Pirenejach. Punkt topnienia metalu tego leży w 30° C. Ma on własności zbliżone do glinu i indu.

Ind. In. 115.0.

Odkryty w 1863 przez Reicha i Richtera zapomocą analizy widmowej. Jest to metal miękki podobny do kadmu z wyglądu. Topnieje w 176° i daje In_2O_3 i InCl_3 , zbliżone własnościami do związków glinu.

Tal. Tl, 204.1.

Ciężar właściwy 11.85. Odkryty został w 1861 r. przez Crookesa zapomocą analizy widmowej w pyłe pieców prażalnych do pirytów. Podobny z własności do ołowiu, utlenia się na powietrzu, miękki, dający się krajać nożem, ma

odcień niebieskawy, jest ciągliwy, kowalny; topnieje poniżej czerwonego żaru. Rozpuszcza się w kwasie siarkowym z łatwością, wydzielając wodór, nie mniej łatwo w kwasie azotowym, trudniej w solnym. Rozpuszczalne sole talu nie mają barwy; są to gwałtowne trucizny. Metal osiada w postaci proszku, gdy do roztworu soli wprowadzimy kawałek cynku.

Tal może być uwidoczniiony jako nierozpuszczalny w wodzie siarczek, jodek i chlorek.

WYKŁAD XXIII.

Klasa VII. Grupa żelaza. **Żelazo, nikiel, kobalt.**

Żelazo, Fe (Ferrum). 55.9.

Ciężar właściwy 7.8. Żelazo ma dla człowieka największe znaczenie z pośród metali. Żelazo nie było znane ludzkości przez długie lata. Okres żelaza poprzedzony został przez okres brązu i krzemienia. Żelazo rodzime spotyka się na ziemi w nieznacznych ilościach jako magnetyczne lub meteoryczne, pochodzące z po za ziemi. Proces otrzymywania żelaza z rud należy do łatwych i wymaga wiadomości specjalnych i wysokiej techniki, których nie posiadał człowiek pierwotny.

Żelazo handlowe istnieje w różnych gatunkach. Są trzy zasadnicze rodzaje żelaza, różniące się od siebie składem chemicznym i właściwościami, a mianowicie: 1) *żelazo kowalne*, 2) *żelazo surowe (surowiec)* i 3) *stal*. Pierwsze jest prawie czystym żelazem; surowiec zawiera węgiel i krzem w ilościach zmiennych, w stali mniej jest obu tych domieszek niż w surowcu. Stal i żelazo kowalne wyrabiane są z surowca.

Żelazo czyste w postaci proszku może być otrzymane przez odtlenienie tlenku w temperaturze umiarkowanej w strumieniu wodoru. Musi ono być przechowywane w atmosferze wodoru, gdyż pyłek żelaza zapala się w dostępie powietrza. Żelazo posiada białą połyskującą barwę jest miękkie i nadzwyczaj odporne na zerwanie: drucik 2 mm. grubości rwie się po obciążeniu 250 kg. Metal czysty krystalizuje się w sześciąny. Żelazo kute jednostajnie posiada budowę ziarnistą i krystaliczną; przewalcowane staje się włókniste: stopień i prawidłowość uwłóknienia rozstrzyga o gatunku i wartości metalu. Ta budowa włóknista żelaza walcowanego przechodzi w krystaliczną ziarnistą, gdy żelazo podlega długotrwałym wstrząśnieniom. Spowodowuje to pękanie osi kolejowych. Żelazo kowalne topnieje w bardzo wysokiej temperaturze, lecz miękkie znacznie wcześniej; daje się ono wtedy obrabiać z łatwością i spawać przez kucie.

Żelazo i niektóre jego związki są magnetyczne. W żarze czerwonym tracą one tę zdolność, lecz mają ją ponownie po ostudzeniu. Sztuka żelaza czystego magnetyzuje się czasowo; stal magnetyzuje się na stałe w tych samych warunkach. Zdolność ta może się wzmóc przez pocieranie o magnes mocniejszy. Kawalek żelaza nie utlenia się i nie matowieje w suchem powietrzu w temperaturze zwykłej, — pyłek żelazny zapala się samorzutnie. Ogrzane żelazo utlenia się dając czarne blaszki nadtlenu; ogrzane do białości lub w atmosferze tlenu pali się i daje taki sam czarny nadtlenek. W wodzie czystej żelazo nie traci połysku, gdy jednak znajduje się w niej choć ślad dwutlenku węgla lub gdy powietrze ma dostęp poczyną ono utleniać się (rdzewieć) na powierzchni i pokrywać się wodorotlenkiem żelazowym. Rozkłada ono parę w żarze czerwonym i wydziela wodór.

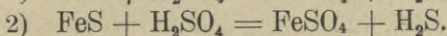
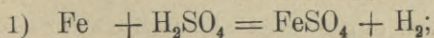
Znane są trzy tlenki: *tlenek żelazawy*, FeO , *tlenek żelazowy* Fe_2O_3 i *nadtlenek*, Fe_3O_4 . Żelazo jest dwu i trój wartościowe. Istnieją sole *żelazawe* i *żelazowe*.

Związki żelazawe.

Tlenek żelazawy, FeO jest to proszek czarny, dający się z trudnością wyosobnić: łatwo pochłania on tlen i przeobraża się w Fe_2O_3 . Wodorotlenek żelazawy $Fe(OH)_2$ osiada po zada-

niu soli żelazowych wodzianem alkalicznym. Jest on biały, utlenia się jednak niezwłocznie i przeistacza się w wodzian żelazowy $\text{Fe}(\text{OH})_3$, brunatny. Tlenek FeO zabarwia szkło na zielono: zwykła barwa butelek. Sole najważniejsze są następujące:

Siarczek żelazawy (witryol zielony), $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ jest to sól rozpuszczalna w wodzie, otrzymywana przez rozpuszczanie: 1) żelaza metalicznego, 2) siarczku żelaza w kwasie siarkowym. Otrzymać go można przez powolne utlenianie pirytów żelaznych, FeS_2 :



Rotwór otrzymany w ten sposób daje po odparowaniu wielkie zielone kryształy soli. Znajdują one szerokie zastosowanie w przemyśle drukarskim w celu otrzymywania niektórych barwników czarnych i atramentu. Siarczan żelazawy pochłania tlen z łatwością i przeistacza się w sól żelazową.

Chlorek żelazawy, FeCl_2 powstaje przez działanie suchego chloru na gorące żelazo. Można go otrzymać przez rozpuszczanie żelaza w kwasie solnym; powstają wtedy zielone kryształy o składzie $\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

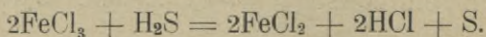
Węglan żelazawy, FeCO_3 jest to związek

nierozpuszczalny, spotykany u nas w dużych ilościach. Zwie się on syderytem.

Siarczek żelaza, FeS jest to związek bez wartości, otrzymywany przez stopienie żelaza z siarką. *FeS₂* jest to piryt spotykany w wielkich ilościach i stanowiący jedno z głównych źródeł siarki.

Związki żelazowe.

Tlenek żelazowy, Fe₂O₃ spotykany w przyrodzie jako hematyt; związany z wodą znany jest jako ruda brunatna. Łatwo otrzymać go sztucznie przez ogrzewanie siarczanu żelazawego do czerwoności, lub przez dodanie wodzianów alkalicznych do roztworów soli żelazawych; osiada wtedy wodorotlenek w postaci brunatnego proszku, rozpuszczalnego w kwasach. Przez rozpuszczenie w kwasie siarkowym otrzymać można *siarczan żelazowy Fe₂(SO₄)₃*. Kwas solny daje chlorek żelazowy *FeCl₃* wedle wzoru $\text{Fe(OH)}_3 + 3\text{HCl} = \text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Roztwory soli żelazowych mogą ulegnąć odtlenieniu przez rozmaite odtleniacze w sole żelazowe. Gdy np. *H₂S* przepuszcząć będziemy przez *FeCl₃* powstanie *FeCl₂* kwas solny i S wedle wzoru:



Tlenek czarny magnetyczny, Fe₃O₄ (nadtle-

nek) spotyka się w przyrodzie w postaci oktaedrów. Są to najlepsze rudy żelazne.

Wyrób żelaza.

Najstarsza metoda wyrobu żelaza kowalnego polegała na wydzielaniu go bezpośrednio z rud przez następne ogrzewanie ich w piecu wiatrowym z węglem drzewnym i kucie masy gąbczastej aż do otrzymania metalu. Jest to sposób dobry, ale tylko do otrzymywania małych ilości metalu z najczystszych rud żelaznych. Zastąpiono metodę tę innemi odpowiedniejszymi, dającymi się zastosować do wszystkich rodzajów rud. Polegają one na otrzymaniu surowca i następnem wydzieleniu zeń domieszek węgla, krzemu i innych pierwiastków w celu otrzymania żelaza kowalnego. Pospolite u nas rudy brunatne (wodziany) zanieczyszczone gliną i syderyty (węglany) ulegają prażeniu w celu usunięcia wilgoci, względnie CO_2 i otrzymania Fe_2O_3 . Zależnie od zawartości żelaza rudy są mieszane z innemi i odpowiednimi topnikami. Jeżeli złożo zawiera dużo krzemionki lub glinki dodaje się wapniaka lub dolomitu jako topnika. Jeżeli zawiera ono dużo wapna i magnezyi dodaje się kwarcu albo łupków krzemienych by domieszki te przetopić w łatwo topliwe żuzle. Mieszanina bywa ładowana przez górny otwór (wylot) rozpalonego już pieca, przesypanywana warstwami

węgla (koks, węgla drzewnego lub antracytu). Budowane są piece z cegieł ogniotrwałych; są to szyby stożkowe, zężające się u wylotu i u podstawy (fig. 72). U podstawy pieca znajduje

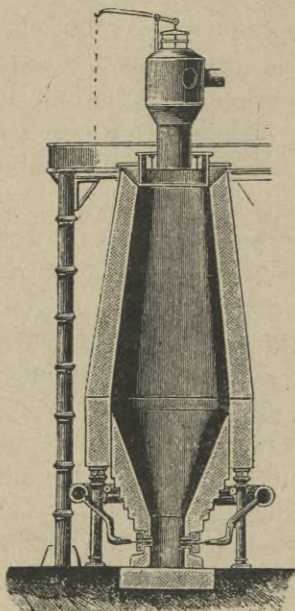


Fig. 72.

się upust, służący do wypuszczania stopionego surowca i żuzła. Powietrze wdmuchuje się przez specjalne maszyny wiatrowe zapomocą rur umieszczonych u podstawy (dysze). Proces cały opiera się na odtlenianiu tlenków żelaza zapomocą

węgla w temperaturze wysokiej i związanie domieszek krzemowych z wapniem lub magnezem w celu otrzymania lekkiego, łatwo topliwego żuzła. Przez upust wylewa się metal stopiony; zawiera on w sobie pewne ilości węgla i krzemu. Surowiec zawiera węgiel w postaci płytek grafitu, nadających mu szare zabarwienie. Czasami w surowcu znajduje się siarka i fosfor; należy je usunąć jako zanieczyszczenia. Duża oszczędność na paliwie zyskaną została przez zużytkowanie uchodzących z pieca żarów. Zawierają one w sobie znaczne ilości tlenu i dwutlenku węgla. Tlenek węgla jest bardzo energicznym odtleniaczem. Gazy mają temperaturę wysoką. Służą one do prażenia rudy, ogrzewania kotłów i powietrza wdmuchiwanego przez dysze.

Własności żelaza zależne są od domieszek w niem zawartych, a zwłaszcza od węgla na ilości którego opiera się podział żelaza na gatunki: 1) *surowiec* czyli *żelazo zlewne* z 2,3 — 5,1% węgla; topi się bez rozmiękczenia, jest kruchy i twardy. Jest to produkt pieca wielkiego; zawiera on w sobie prócz węgla nieznaczne ilości krzemu, fosforu i siarki. Mangan czyni surowiec gruboziarnistym; przerabiany on bywa na żelazo kute i stal i zwie się żelazem zwierciadlistem. Krzem ma wpływ podobny do węgla. Siarka nawet w małej ilości czyni żelazo kruchem na gorąco; nie daje się ono kuć. Fos-

fór nadaje kruchości w temperaturze zwykłej. Z surowca, otrzymanego w wielkim piecu wyrabiają inne gatunki żelaza: 1) *stal*, zawierającą węgla mniej niż 2,3%, trudno topliwą, lecz kowalną. Kowalność zależy od ilości zanieczyszczeń. Ilość węgla waha się między 2,3%—0,5%. Stal silnie ogrzana i raptownie oziębiona nabiera wielkiej twardości. Gdy zawartość C spadnie poniżej 0,5% otrzymamy 2) *żelazo kute*, nie dające się hartować.

Otrzymywanie stali i żelaza kutego opiera się na odwęglaniu. Jednym z najlepszych sposobów do tego przydatnych jest sposób Bessemera. Stopiony surowiec wlewamy do t. zw. gruszek Bessemera i przedmuchujemy przenień powietrze. Si, Mn i część Fe utleniają się; temperatura wzrasta i spala C bez dostarczania paliwa z zewnątrz. Zazwyczaj odwęgla się poniżej 0,5% (dla otrzymania żelaza kutego), a następnie nawęgla przez dodanie odpowiedniej ilości ciekłego żelaza zwierciadlistego. Produkt gotowy wylewa się przez odpowiednie pochylenie gruszki. Stal Bessemera używa się do wyrobu osi i szyn kolejowych, armat, panczerzy do statków wojennych i t. p. W ciągu 20 minut odwęglić można w ten sposób 1200 pudów surowca.

Sposób Bessemera nie usuwa jednak fosforu, gdyż zaprawa gruszy składająca się z krzemionki nie może pochłoniąć fosforu zawartego

w surowcu. Brak ten usunięty został przez sposób Thomasa. Zaprawa gruszy składa się tu z gliny, krzemionki, wapna i magnezyi, czyli jest zasadową. P_2O_5 , powstający ze spalania fosforu wiąże się z CaO i MgO i daje żuzel zawierający fosforany wapniowy i magnezowy. Jest to tak zwany żuzel Thomasa, który po sproszkowaniu znajduje zastosowanie jako nawóz sztuczny.

Odwęglanie poniżej 0,5% C daje żelazo kute.

Nikiel, Ni, 58.7.

Ciężar właściwy 8.9. Spotykany w przyrodzie jako $NiAs$, jako krzemian i w innych rudach. Wyrabiany jest w znacznych ilościach i znajduje zastosowanie jako stop z cynkiem i miedzią do bicia monety zdawkowej, do wyrobu stali niklowej i w elektrotypii. Jest to metal biały, oporny na zerwanie. Topnieje on w temperaturze cokolwiek niższej od żelaza; jest on silnie magnetyczny lecz traci tę własność w temperaturze 350° . Istnieją dwa tlenki niklu: NiO i Ni_2O_3 . Sole nikławe mają barwę zieloną. Tlenek otrzymać możemy przez ogrzewanie azotanu lub węglanu, lub przez osadzenie zielonego wodzianu nikławego i wyprażanie go. Tlenek nikłowy Ni_2O_3 jest to czarny proszek. Ważne znaczenie posiadają: rozpuszczalny siarczan nikławy $NiSO_4 + 7H_2O$; chlorek nikławy $NiCl_2$

i azotan niklawy $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Sole niklu barwią perełkę boraksową na różowo.

Kobalt, Co, 59.0.

Ciężar właściwy 8.5. Jest to metal czerwono-biały, ciągliwy, kowalny, magnetyczny i trudno topliwy. Spotykany w związku z siarką i arsenem jako *błyszcz kobaltowy* CaAsS i inne. Metal ten rozpuszcza się z łatwością w kwasie siarkowym i solnym, wydzielając wodór. Sole kobaltowe mają piękną barwę czerwoną; służą jako farby; szkłu nadają barwę niebieską. Znane są trzy tlenki: jednytlenek kobaltu CoO , trójtlenek Co_2O_3 i nadttlenek Co_3O_4 . Jednytlenek kobaltu otrzymać można przez ostrożne ogrzewanie wodzianu kobaltawego $\text{Co}(\text{OH})_2$: jest to proszek brunatny. Trójtlenek kobaltu Co_2O_3 otrzymać można przez utlenianie soli kobaltawych. Nadttlenek Co_3O_4 otrzymać można przez palenie tlenku w strumieniu powietrza lub tlenu. *Chlorek kobaltawy*, CoCl_2 otrzymać można przez rozpuszczanie tlenku lub metalu w kwasie solnym. *Azotan* $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ i *siarczan* CoSO_4 są to sole również rozpuszczalne. Siarczek CoS jest to czarny proszek nierozpuszczalny w kwasach rozcieńczonych. Sole kobaltowe barwią szkło na niebiesko.

W Y K Ł A D XXIV.

Klasa VIII. Grupa chromu. Chrom, Molibden, Uran, Wolfram, Mangan.

Chrom, Cr, 52.1.

Ciężar właściwy 7.3. Chrom jest to metal spotykany nie bardzo często i nie w małych ilościach. Sole jego są często używane w przemyśle jako farba. Rudy chromowe noszą nazwę chromitu FeCr_2O_4 . Chrom metaliczny jest nadzwyczaj trudno topliwy. Topi się w żarze pieca elektrycznego. Znane są następujące tlenki: CrO , Cr_2O_3 i CrO_3 . Istnieją sole chromawe CrCl_2 i chromowe CrCl_3 . CrCl_3 z wodą daje kwas chromowy H_2CrO_4 .

Związki chromawe.

Tlenek chromawy, CrO znany tylko w postaci wodzianu $\text{Cr}(\text{OH})_2$. $\text{Cr}(\text{OH})_2$ jest to osad brunatny, powstający w roztworach soli chromawych przez dodanie do nich wodzianów alkalicznych.

Dwuchlorek chromu, CrCl₂ jest to masa krystaliczna biała, w roztworze wodnym niebieska. Powstaje przez odtlanie dwuchromianu potasu za pomocą cynku i kwasu solnego.

Związki chromowe.

Tlenek chromowy, Cr_2O_3 jest to proszek ciemno-zielony, otrzymany przez ogrzewanie wodorotlenku $Cr(OH)_3$, powstający przez osadzanie amoniakiem soli chromowych. Barwi porcelanę na szmaragdowo. Piękne zabarwienie zielone otrzymać można przez ogrzewanie dwuchromianu potasu z trójtlenkiem boru: po rozpuszczeniu w wodzie pozostaje zielony jak trawa wodzian zwany zielenią Guigneta.

Chlorek chromowy, $CrCl_3$ otrzymać można jako sublimat w postaci pięknych kryształów fioletkowych przez ogrzewanie w strumieniu chloru Cr_2O_3 z węglem drzewnym. Kryształy te nie rozpuszczają się w wodzie, lecz rozpuszczają się z łatwością w obecności śladu $CrCl_2$. Najłatwiej otrzymać można roztwór chlorku chromowego przez gotowanie chromianu z kwasem solnym i alkoholem; po kilku minutach roztwór żółty lub czerwony traci swą barwę pierwotną, zielenieje. Alkohol ulega utlenieniu. Roztwór siarczanu chromowego $Cr_2(SO_4)_3$ otrzymać można w ten sam sposób przez zastąpienie HCl przez H_2SO_4 . $Cr_2(SO_4)_3$ daje szereg ałunów z solami potasu i amonu o wzorze typu $Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2H_2O$; mają one barwę purpurową i są jednopostaciowe z ałunem glinowym. Sole chromowe są zielone, spotykają się jednak i fioletkowe ich odmiany.

Chromiany.

Gdy stopimy jaki związek chromowy z węglanem potasu w dostępie powietrza powstanie żółty rozpuszczalny chromian K_2CrO_4 . W ten sposób otrzymuje się chromiany z chromitu naturalnego. Ten chromian jest żółty jednopostaciowy z siarczanem sodu i manganianem. Gdy do roztworu soli żółtej dodamy kwasu siarkowego w dostatecznej ilości do związania połowy potasu, powstaną duże kryształy czerwone chromianu bezwodnego $K_2Cr_2O_7$. Sól ta nosi nazwę dwuchromianu potasu i jest stosowana do wyrobu farb.

Trójtlenek (bezwodnik) chromowy, CrO_3 otrzymać możemy przez dodanie zgęszczonego kwasu siarkowego do nasyconego roztworu dwuchromianu. Powstają podłużne przyzmy czerwone, rozpuszczalne w wodzie i dające kwas chromowy H_2CrO_4 . Nadmiar H_2SO_4 usuwamy przez wypłukanie go zapomocą kwasu azotowego zgęszczonego. Łatwo je odtlenić w Cr_2O_3 zapomocą substancyi organicznych np. alkoholu. Reakcyja idzie tak energicznie, tlen wydziela się tak żywo, że każda kropla alkoholu zapala się niezwłocznie.

Roztwór CrO_3 lub $K_2Cr_2O_7$ ogrzany z HCl daje $CrCl_3$ i Cl . Gdy ogrzejemy $K_2Cr_2O_7$ z H_2SO_4 powstanie siarczan chromowy i tlen:

- 1) $2\text{CrO}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{CrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;
- 2) $2\text{CrO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Najważniejsze chromiany nierozpuszczalne są następujące: *chromian ołowiu*, PbCrO_4 czyli żółć chromowa, otrzymywana przez osadzanie chromianu potasu zapomocą rozpuszczalnej soli ołowiu; znajduje zastosowanie jako farba i do innych celów przemysłowych; *chromian srebra*—osad czerwony, Ag_2CrO_4 i *chromian baru*, BaCrO_4 , nierozpuszczalny proszek żółty.

Molibden. Mo, 96.0.

Ruda molibdenowa to dwusiarczek MoS_2 , podobny do grafitu. Mo metaliczny ma połysk podobny do srebra, jest kruchy i topnieje w temperaturze b. wysokiej. Utlenia się w MoO_3 ; ma odczyn kwaśny i tworzy sole zwane molibdenianami. Nie ma zastosowania w przemyśle; w laboratoryach służy do uwidaczniania małych ilości kwasu fosforowego.

Wolfram. Wo, 184.0.

Metal ten spotykamy w nieznacznym ilościach jako minerał Wolfram FeWO_4 i jako Scheelit CaWO_4 . Metal stopiony jest biały i kruchy; ma c. wł. 19.1. Dodanie nieznaczonej ilości Wo nadaje stali wielką twardość. Znane

są dwa tlenki $W\text{O}_2$ dwutlenek i $W\text{O}_3$ trójtlenek. Dwutlenek otrzymać możemy przez ogrzewanie Scheelitu naturalnego z kwasem azotowym. Trójtlenek daje szereg soli o składzie złożonym. Związek sodowy jest nierozpuszczalny.

Uran. U, 238.5.

Ciężar właściwy, 18.4. Spotykany w przyrodzie w małych ilościach jako U_3O_8 ($UO_2 + 2UO_3$) i jako uranit. Metal ma barwę stali i nie utlenia się w powietrzu w temperaturach zwykłych; ogrzany mocno pali się. Istnieją dwa tlenki a mianowicie: *tlenek uranylu* UO_2 i *tlenek uranu* UO_3 ; związki uranylowe są żółte np. UO_2 (NO_3)₂; osady powstające z tego ostatniego z wodzianami alkaliów są również żółte: są to sole o wzorze $K_2U_2O_7$. Siarczek nie rozpuszcza się i ma barwę brunatno-żółtą. Główne zastosowanie: barwienie szkła na żółto, fluoryzująco. Związki znane są promieniotwórcze.

Mangan, Mn. 55.0.

Ciężar właściwy 8.0. Mn spotyka się w przyrodzie jako MnO_2 dwutlenek manganu; może być otrzymany w stanie metalu (z trudnością) przez ogrzewanie MnO_2 z węglem drzewnym. Metal posiada barwę czerwono-białą; jest on

kruchy i o tyle twardy, że rysuje szkło. Rozkłada on wodę w temperaturze zwykłej i wydziela z niej wodór; w stanie czystym nie daje się przechowywać w powietrzu bez utleniania i musi być przechowywany pod naftą w naczyniu zamkniętem hermetycznie. Jest on słabo magnetyczny i podobnie do żelaza łączy się z węglem lub krzemem. Mangan metaliczny nie znajduje zastosowania w przemyśle w stanie czystym, lecz jako stop z żelazem daje b. dobrą stal. Dwutlenek służy do wydzielania chloru z HCl lub NaCl i do barwienia szkła na kolor wiśniowy. Tworzy on szereg tlenków charakterystycznych:

1) Tlenek manganawy, MnO , jest to ciało dające szereg związków; $Mn(OH)_2$, $MnCl_2$, $MnSO_4$, $Mn(NO_3)_2$ — wszystkie różowe.

2) Trójtlenek manganu Mn_2O_3 , dający sole niestałe.

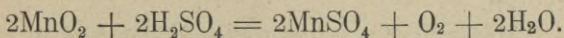
3) Czerwony *tlenek manganawo-manganowy*, Mn_3O_4 , znany jako minerał hausmanit.

4) Dwutlenek (braunsztyn) MnO_2 , znany jako piroluzyt w dużych masach.

5) *Trójtlenek* MnO_3 — subst. nadzwyczaj nietrwała i

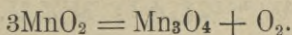
6) *Siedmiotlenek*, Mn_2O_7 czerwono-brunatny płyn ciężki, otrzymywany przez działanie zgęszczonego kwasu siarkowego na zimno na nadmanganian potasu.

Tlenek manganawy, MnO , jest to proszek zielonawy; otrzymywać go można przez ogrzewanie węglanu z wykluczeniem powietrza. Wodzian osiada jako kłaczkii mięsisto-białe po dodaniu wodzianu do roztworu soli manganawej; brunatnieje on szybko, pochłaniając tlen. Z pśród soli manganawych najłatwiej rozpuszcza się $MnSO_4 + 5H_2O$, sól różowa, krystaliczna. Powstaje ona przez działanie kwasu siarkowego na dwutlenek manganu:



$MnCl_2 + 4H_2O$ krystalizuje się z ługów pozostających po wyrobie Cl_2 z MnO_2 i HCl .

Dwutlenek manganu, MnO_2 , jest to brunatna ruda manganowa i nosi nazwę mineralogiczną piroluzytu; wydziela on tlen po ogrzaniu:



Znajduje szerokie zastosowanie w metalurgii, przemyśle chemicznym, a sole jego i w życiu codziennem.

Kwasy manganowe i nadmanganowe. Gdy stopimy jaki tlenek manganu z wodzianem sodu w powietrzu, powstaje masa zielona, rozpuszczalna w wodzie, zawierająca K_2MnO_4 . Można ją wykryalizować jednopostaciowo z K_2SO_4 i K_2CrO_4 . Gdy zielony roztwór postoi dłużej zmienia się on powoli w płyn purpurowy, (zwa-

ny powszechnie kameleonem) *nadmanganian potasu*, KMnO_4 . Otrzymać go można w stanie krystalicznym przez odparowanie. Jest on jednopostaciowy z nadchloranem potasu KClO_4 . Dodanie paru kropel kwasu przyspiesza tę reakcję. Gdy dodamy do zgęszczonego nadmanganianu zimnego zgęszcz. kwasu siarkowego powstanie roztwór zielony. Zadany nieznaczoną ilością wody wydziela on czerwone krople Mn_2O_7 . Rozkłada się on przez ogrzewanie i wydziela się zeń tlen.

Manganiany i nadmanganiany wydzielają ze siebie tlen w obecności materii organicznych, służą do dezynfekcji, a w laboratoryach do analizy miareczkowej.

WYKŁAD XXV.

Klasa IX. Grupa cyny. Cyna, tytan, cyrkon, german, ołów.

Cyna, Sn (Stannum), 119,0.

Ciężar właściwy, 7.3. Rudy cynowe spotykane są w niewielu miejscowościach, choć metal znany był już w starożytności. W Europie mało jest cyny (Anglia). SnO_2 znamy jako kamień cynowy znajduje się w Australii, na Malaccie, Borneo i w Meksyku. Otrzymać można

cynę przez miażdżenie kamienia cynowego, odszlamowywanie cięści lżejszych i następne ogrzewanie w piecu obrotowym z węglem i niewielką ilością wapna. Cyna spływa na dno pieca wraz ze szlaką (żuzlem), składającą się z krzemianu wapnia. Bloki cyny ulegają następnej rafinacji przez stopniowe wytapianie cyny czystej i oddzielenie jej od nieczystego stopu. Cyna angielska zawiera zwykle ślady arszeniku, miedzi i innych metali. Cyna z Banki jest prawie chemicznie czystą.

Cyna posiada kolor biały zbliżony do srebra; jest ona miękka, kowalna, ciągliwa lecz mało odporna na zerwanie; drucik 2 mm rwie się pod ciężarem 60 kg. Gięty pręt cyny czystej trzeszczy. Cyna topnieje w 232° , a wre w 1500° . Nie traci połysku w powietrzu bez względu na wilgoć w niem zawartą w temperaturze zwykłej, ogrzana zapala się i daje biały proszek tlenku cynowego, SnO_2 . HCl rozpuszcza cynę, wydzielając wodór i daje SnCl_2 . HNO_3 działa na Sn bardzo energicznie: powstają tlenki azotu, a SnO_2 pozostaje w postaci proszku białego. Znane są 2 tlenki cyny:

Tlenek cynawy, SnO i tlenek cynowy SnO_2 .

Tlenek cynawy to związek bardzo niestały rozkładający się w dostępie powietrza.

Tlenek cynowy, SnO_2 spotykamy w przyrodzie jako kamień cynowy i może być otrzymana

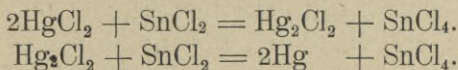
ny z wodzianu cynowego na dwa sposoby: 1) przez ogrzewanie osadu otrzymanego przez utlenianie cyny kwasem azotowym; — powstaje proszek biały w kwasach nierozpuszczalny; 2) przez ogrzewanie osadu powstałego przez dodanie wodzianów alkalicznych do soli cynowych lub cynawych: osad biały w kwasach rozpuszczalny. Obie te odmiany dają sole; związek nierozpuszczalny nazywa się bezwodnikiem metacynowym, rozpuszczalny zaś bezwodnikiem cynowym. Cynian sodu $\text{NaSnO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, powstaje przez gotowanie tlenku cynowego z sodą i znajduje zastosowanie w drukarstwie jako zaprawa.

Chlorek cynawy, SnCl_2 otrzymać można przez rozpuszczenie cyny w kwasie solnym i wydzielić w postaci kryształów iglastych $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, gdy roztwór będzie zgęszczony. Chlorek cynawy służy do farbiarstwa i drukarstwa jako zaprawa.

Czterochlorek cyny, SnCl_4 otrzymujemy przez przepuszczanie chloru przez cynę metaliczną. Jest to ciecz bezbarwna, wręca w 120°C , o gęstości pary 130.20. Dymi mocno na powietrzu i tworzy wodzian krystaliczny; gdy dodamy do niej nieznaczne ilości wody, rozpuszcza się z łatwością w nadmiarze. Chlorek cynowy stosowany jest w drukarstwie i farbiarstwie jako zaprawa.

Istnieją 2 siarczki SnS i SnS₂. Ważny jest dwusiareczek o pięknym połysku złotawym, służący w malarstwie za złoto sztuczne. Rozpuszczalny w siarczku amonu.

Cyna daje się rozpoznać z łatwością w roztworze przez powstanie *purpury Kasiusza* po dodaniu AuCl₃ do soli cynowych lub cynawych. Odtlenia się z łatwością w płomieniu dmuchawki na węglu i daje białe ziarenka kruche, rozpuszczalne w HCl. Otrzymany w ten sposób roztwór tworzy z roztworem sublimatu osad biały kalomelu, który czernieje po ogrzaniu, gdyż daje rtęć metaliczną, o ile chlorek cynawy obecny był w nadmiarze.



Cyna opiera się utleniającemu działaniu powietrza i z tego powodu znajduje znaczne zastosowanie do krycia dachów i do pokrywania blachy żelaznej — do naczyń i t. d. Z cyny robią szereg stopów jak np. metal brytania, brzozy, metal do dzwonów i t. d.

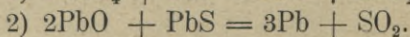
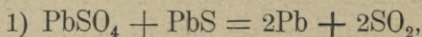
Tytan, Ti, 48.1.

Jest to metal rzadki. Znamy go tylko jako proszek szary, podobny do krzemu i cyny co

do własności chemicznych. Spotykany w związku z tlenem jako *rutyl* TiO_2 .

Ołów, Pb (Plumbum), 206.9.

Ciężar właściwy 11.3. Ołów spotyka się w stanie rodzimym w bardzo małych ilościach. Wszystek ołów metaliczny otrzymywany w przemyśle pochodzi z *galeny*, PbS . Sposób odtleniania ołowiu z rudy tej jest bardzo prosty. Galenę prażymy w piecu obrotowym, dodając do niej cokolwiek wapna w celu usunięcia zanieczyszczeń krzemowych. Przez działanie tlenu z powietrza część daje siarczan ołowiu, część siarki przeistacza się na SO_2 , a ołów utlenia się w PbS , PbO i $PbSO_4$; po pewnym czasie przerywa się dostęp powietrza, podnosi temperaturę pieca: siarczan i tlenek ołowiu rozkładają się wtedy i dają ołów.



Galena zawiera przeważnie pewne ilości srebra. Ołów jest to niebieskawo-biały metal, bardzo miękki, ciągliwy, kowalny, mało odporny na zerwanie i mało elastyczny. Drucik 2 mm pęka pod obciążeniem 2 kg. Topnieje on w 326° , a w temp. wyższej ulatnia się lecz słabo.

Połysk jest trwały w powietrzu suchem, lecz niknie w wilgotnem: powstaje tlenek: zjawisko idzie szybko w obecności nieznacznych ilości stałych kwasów np. węglowego lub octowego. Woda czysta, nie zawierająca powietrza, nie działa na ołów; gdy jednak jest ono obecne, powstaje z łatwością tlenek rozpuszczający się stopniowo w wodzie i obnażający świeżą powierzchnię do utleniania.

Tlenek ołowiu, PbO otrzymać można przez ogrzewanie ołowiu w strumieniu powietrza. Topnieje on w żarze czerwonym i zestala się w masę krystaliczną, zwaną glejtą. PbO rozpuszcza się w KOH i osiada z gorącego roztworu w postaci pryzm rombów. Tlenek ten tworzy z kwasami ważne sole, przeważnie bezbarwne; rozpuszczające się są trujące. Biały wodzion Pb(OH)₂ otrzymać można przez zadanie soli rozpuszczalnych wodzianem sodu lub potasu.

Dwutlenek ołowiu, PbO₂ jest to proszek brunatny, otrzymywany przez przepuszczanie chloru przez wodzion Pb(OH)₂ lub przez ogrzewanie ołowiu z kwasem azotowym. Dwutlenek ołowiu daje szereg kwasów i soli niestałych. Ogrzany wydziela on 1/2 tlenu. Przez działanie kwasu solnego powstaje PbCl₄ jako płyn nietrwały; ogrzany z kwasem solnym daje on chlor i PbCl₂.

Nadtlenek ołowiu, Pb_3O_4 (minia) powstaje przez ogrzewanie PbO w żarze czerwonym. Służy do wyrobu kryształu.

Azotan ołowiu, $Pb(NO_3)_2$ jest to najważniejsza z rozpuszczalnych soli ołowiu. Związek ten otrzymać można przez rozpuszczenie tlenku, węglanu lub ołowiu metalicznego w gorącym kwasie azotowym. Krystalizuje się on w oktaedry i rozpuszcza się w 8 częściach wody zimnej.

Octan ołowiu jest to sól rozpuszczalna.

Przeważna ilość soli pozostałych ołowiu nie rozpuszcza się w wodzie. $PbCO_3$, węglan ołowiu jest to minerał cerusyt. Biel ołowiana jest to mieszanina wodzianu $Pb(OH)_2$ z $PbCO_3$. Otrzymać go można przez osadzanie węglanem sodu. Jest to biały proszek. Fabryki wyrabiają go również t. zw. metodą holenderską. Polega ona na procesach gnilnych nawozu, które wydzielają tlen i CO_2 i łączą gazy te z ołowiem, umieszczonym w garnkach wewnątrz kup nawozu. Wzór tej białej farby ołowianej wyraża się zazwyczaj przez $2PbCO_3 + Pb(OH)_2$.

Siarczan ołowiu, $PbSO_4$ powstaje przez osadzanie kwasem siarczanym roztworów wodnych soli ołowianych. Jest to proszek biały nierozpuszczalny. W przyrodzie spotyka się obok galeny jako białe kryształy anglezytu.

Galena, PbS jest to minerał szary z pięknym połyskiem, główna ruda ołowiana. Kry-

stalizuje się w sześciianach i ośmiościanach. Bezpostaciowy siarczek, PbS powstaje przez przepuszczanie H_2S do roztworów soli rozpuszczalnych.

Chlorek ołowiu, $PbCl_2$ powstaje przez dodawanie HCl do gęstego roztworu $Pb(NO_3)_2$. Powstaje krystaliczny osad $PbCl_2$. Rozpuszcza się w wodzie gorącej (30 cz.), w zimnej krystalizuje się.

Jodek ołowiu, PbJ_2 osiada jako piękne igły żółte po dodaniu do roztworu azotanu ołowiu roztworu KJ .

Chromian ołowiu, $PbCrO_4$ jest to sól żółta, nierozpuszczalna, służąca za farbę jako *żółć chromowa*.

Ołów da się z łatwością rozpoznać: 1) przez osad czarnego siarczku, rozpuszczalnego w HNO_3 , 2) nierozpuszczalny biały siarczan $PbSO_4$, 3) jodek PbJ_2 i chromian $PbCrO_4$, i 4) łatwe odtlenienie w metaliczne ziarno miękkie Pb topliwego ołowiu, otrzymać się dające zapomocą ogrzania soli ołowiu w płomieniu dmuchawki z odtleniaczami.

Tytan, cyna i ołów wraz z krzemem tworzą naturalną grupę pierwiastków do której zaliczyć należy i metale rzadkie: *german, Ge. 72.5, cyrkon Zr, 90.6 i tor, Th, 232.5.*

German jest nadzwyczaj rzadko spotykany w minerale zwanym argyrodytem. Najcharak-

terystyczniejszy związek jego to GeS_2 , substancja biała, nierozpuszczalna w wodzie.

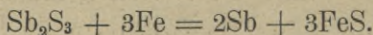
Cyrkon, spotykamy w mineralu zwanym cyrkonem ZrSiO_4 ; podobnie jak krzem został on otrzymany w odmianach allotropowych. Tor spotyka się w *torycie* i *monacynie* i daje ThO_2 , stosowany do koszulek żarowych Auera. Wszystkie te pierwiastki dają dwutlenki i czterochlorki.

WYKŁAD XXVI.

Klasa X. Grupa Antymonu. Antymon, Bizmut, Wanad.

Antymon, Sb (Stibium), 120.2.

Ciężar właściwy 6.71. Antymon metaliczny spotyka się w stanie rodzimym, lecz w największych ilościach jako siarczek Sb_2S_3 . Metal ten da się z łatwością odtlenić przez ogrzewanie siarczku z prawie połową żelaza. Powstaje siarczek żelazawy i antymon metaliczny:

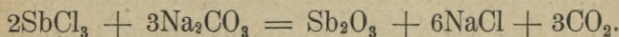


Antymon może być odtleniony przez mieszanie rudy z węglem i ogrzewanie w piecu obrotowym. Jest to metal niebieskawo-biały, błyszczący, krystalizujący się w romboedry,

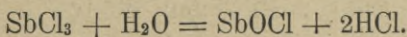
jednopostaciowy z arsenem. Jest on kruchy i może być sproszkowany w moździerzu; topnieje on w 629° i destyluje się w żarze białym w atmosferze wodoru. Antymon nie zmienia się w powietrzu w temperaturze zwykłej, lecz utlenia się raptownie w stanie stopionym. Ogrzany mocno zapala się i pali płomieniem białym, wydzielając parę białą pięciotlenku Sb_2O_5 . Kwasy rozcieńczone solny i siarkowy nie działają nań. Kwas azotowy wytwarza nierozpuszczalny Sb_2O_5 . Stopy stosowane są w przemyśle. Metal drukarski zawiera 17 — 20% Sb obok ołowiu.

Tlenki antymonu: Sb_2O_3 , trójtlenek i Sb_2O_5 , pięciotlenek odpowiadają tlenkom arsenu. Znany jest jeszcze 3-ci pośredni, mianowicie dwutlenek SbO_2 .

Trójtlenek antymonu, Sb_2O_3 otrzymać można, jako igły krystaliczne jednopostaciowe z As_2O_3 . Najlepiej otrzymać można trójtlenek antymonu (bezwodnik antymonawy) przez rozkład trójchlorku antymonu węglanem sodu lub potasu; Sb_2O_3 osiada jako biały proszek:



Bezwodnik antymonawy rozpuszcza się w winianie potasowym i daje emetyk. Bezwodnik ten rozpuszcza się również i w HCl i daje $SbCl_3$, mętniejący po zadaniu wodą. Powstaje $SbOCl$:



Pięciotlenek antymonu, bezwodnik antymonowy, Sb_2O_5 , otrzymać można przez działanie zgęszczonego kwasu azotowego na antymon, lub przez rozkład $SbCl_5$ wodą i łagodne ogrzanie powstałego wodzianu. Jest to proszek o barwie jasno-słomkowej, tracący tlen w żarze czerwonym; przechodzi on w Sb_3O_2 . Sole antymonu pięciowartościowego noszą nazwę antymonianów, odpowiadających antymoninom. Kwas otrzymany z $SbCl_5 + H_2O$ nosi nazwę pyroantymonowego i posiada wzór $H_4Sb_2O_7$. $Na_2H_2Sb_2O_7 + 6H_2O$ jest to jedyna sól nierozpuszczalna sodu. Osiada ona przez dodanie soli sodowej do metaantymonianu potasu.

Pyłek antymonowy zapala się samorzutnie w chlorze i daje oba chlorki $SbCl_3$ i $SbCl_5$.

Trójchlorek antymonu, $SbCl_3$ jest to masa masłowata, otrzymywana zapomocą przepuszczenia chloru przez nadmiar antymonu lub przez rozpuszczanie metalu lub siarczku w kwasie solnym wobec nieznacznej ilości kwasu azotowego. Przedestylowanie otrzymanej cieczy usuwa z niej $SbCl_5$, który po ostygnięciu zestala się w białe kryształy. Topnieją one w 73° a ciecz wre w 223° C. Gdy roztwór $SbCl_3$ w kwasie solnym wlejemy do wody powstanie *proszek algarotu* o składzie $2SbOCl + Sb_2O_3$. $SbOCl$ (tlenochlorek antymonowy) powstaje przez ogrzanie $SbCl_3$ z alkoholem do 160° .

Pięciochlorok antymonu, $SbCl_5$, jest to płyn dymiący, otrzymywany przez przepuszczanie nadmiaru chloru przez trójchlorok lub metal. W czasie destylacji rozkłada się on na $SbCl_3 + Cl_2$.

Siarczki antymonu, Sb_2S_3 i Sb_2S_5 odpowiadają tlenkom i dają z siarczkami alkaliów szereg soli rozpuszczalnych. $Na_3SbS_4 + 4H_2O$ jest jedną z takich soli.

Antymoniak, antymonowodorek, SbH_3 powstaje podobnie jak arseniak. Pali się niebieskawym płomieniem i daje Sb_2O_5 ; rozkłada się, wydzielając Sb, gdy zostanie ogrzany.

Bismut, Bi, 208.0.

Ciężar właściwy, 9.7. Metal ten spotyka się w stanie rodzimym w niewielkich ilościach, częściej jednak jako Bi_2S_3 ; odtlenia się z łatwością i ma barwę różowo-białą. Krystalizuje się w wielkich romboedrach; topnieje w 264° i ulatnia się w żarze białym. Bismut nie utlenia się w powietrzu suchym w temperaturze zwykłej lecz ogrzany mocno pali się niebieskim płomieniem, dając tlenek. Zapala się w chlorze, dając $BiCl_3$. Rozpuszcza się łatwo w kwasie azotowym. Stosowany przeważnie do wyrobu metali łatwo topliwych. Związki stosowane są w medycynie i technice farb. Znane są dwa tlenki Bi_2O_3 — trójtlenek i Bi_2O_5 — pięciotlenek. Pierwszy powstaje przez prażenie Bi w dostępie

powietrza; drugi powstaje przez rozpuszczanie Bi_2O_3 w KOH i osadzanie Bi_2O_5 zapomocą kwasu azotowego i ogrzewanie: jest to proszek czerwono-brunatny. Podobnie jak odpowiedni związek antymonu Bi_2O_5 , daje sole rozpuszczalne z alkaliarni.

Azotan bizmutu, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ jest to najważniejsza sól bizmutu.

Siarczek, Bi_2S_3 jest to czarny związek nierozpuszczalny.

Trójchlorek, BiCl_3 otrzymujemy przez ogrzewanie metalu w chlorze.

Najciekawsza własność bizmutu jest ta, że sole mętnieją po zadaniu ich roztworów wodą; powstają sole zasadowe: $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, zasadowy azotan, stosowany w medycynie, powstaje w ten sposób po zadaniu $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ wodą; BiOCl powstaje po zadaniu wodą BiCl_3 . Bi metaliczny otrzymuje się łatwo w płomieniu dmuchawki na węglu w postaci kruchej kuleczki.

Wanad, V. 5l.2.

Jest to metal b. rzadki, spotykany w małych ilościach w niektórych rudach. Tworzy on pięciotlenek V_2O_5 ; sole wanadu są izomorfne z fosforanami i arsenianami; tworzy on tlenochlorek VOCl_3 , odpowiadający POCl_3 .

Tantal, Ta. 183.0. Niob, Nb. 94.0.

Są to metale rzadkie zawarte w minerałach *columbicie* i *tantalicie*. Tworzą one Ta_2O_5 i Nb_2O_5 i pięciochlorki $TaCl_5$ i $NbCl_5$.

Klasa IX. Grupa złota i platyny. Złoto, Platyna i rzadkie metale platynowe.

Złoto, Au, (Aurum), 197.2.

Ciężar właściwy 19.3. Złoto spotykane jest zawsze w stanie rodzimym. Znajduje się ono w żyłach starych skał wybuchowych lub w ławicach osadowych; w śladach znajduje się w piasku większości rzek, przeważnie jednak w małych ilościach. Obecne tereny złotonośne najważniejsze znajdują się na Uralu, w Zachodniej Syberii, w Kalifornii, Australii, Transwaalu i Klondyke. Przed odkryciem złota w Kalifornii i Australii otrzymywano je z niektórych pirytów siarkowych. Dla otrzymania złota piaski złotonośne poddawane bywają płukaniu w celu usunięcia lżejszych cząstek. Płukanie odbywa się w nieckach, panwiach lub żłobach. Ciężkie ziarna złota osiadają na dnie naczyń. Gdy złoto ma być otrzymane ze skał muszą one ulegnąć najpierw skruszeniu i zmieleniu na proszek: metal zbiera się na miedzianych arkuszach amalgamowanych. W ostatnich latach coraz więcej

stosowane są sposoby chemiczne, oparte na rozpuszczalności złota w rozcieńczonych roztworach cyanku potasu i w chlorze.

Złoto posiada piękną żółtą barwę, a w cienkich arkusikach przepuszcza zielone promienie. Jest ono prawie tak miękkie jak ołów i może być wyciągnięte w cienki drucik. Nie utlenia się w powietrzu ani suchem ani wilgotnem; siarka nie działa nań. Żaden kwas pojedynczy nie działa na złoto, lecz chlor, brom i woda królewska rozpuszczają je. W wysokich temperaturach ulatnia się ono. Czyste złoto najlepiej da się otrzymać przez rozpuszczenie metalu surowego w wodzie królewskiej, dodanie FeSO_4 , który utlenia się w $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ i osadzenie złota w postaci proszku brunatnego.

Złoto łączy się z tlenem w tlenek Au_2O i Au_2O_3 . Złoto osiada w postaci proszku brunatnego, od którego oddzielić można Zn zapomocą kwasu azotowego. Au_2O_3 rozkłada się w świetle słonecznym na złoto i tlen; odtlenić go można również przez ogrzanie do 250° . Znamy dwa chlorki: 1) chlorek złotawy AuCl i chlorek złotowy AuCl_3 . AuCl powstaje jako biała masa nierozpuszczalna, gdy AuCl_3 ogrzane zostanie do punktu topnienia cyny. Chlorek ten podobny jest z własności do CuCl_2 i AgCl . AuCl_3 otrzymać możemy przez rozpuszczanie Au w wodzie królewskiej. Jest to najważniejszy związek złota. Działaniem Cl na Au otrzy-

mać można również ten związek. Opiera się na tem sposób otrzymywania złota z rud drogą chlorynacyi. AuCl_3 powstały w rudach rozpuszcza się w wodzie i bywa osadzany zapomocą FeSO_4 . Ważne są i sole podwójne złota powstające przez rozpuszczanie Au w KCN. Powstaje wtedy AuCN, KCN , rozpuszczalny w wodzie i rozkładny zapomocą cynku. Au osiada na cynku i może być w ten sposób wydzielony z rud. Oddestylowanie Zn daje złoto czyste.

Platyna, Pt. 194.8.

Ciężar właściwy 21.5. Jest to metal względnie rzadki, spotykany w stanie rodzimym w stopie z paladem, rodem, irydem, osmem i rutenem. Stop ten spotyka się w małych ziarnkach na Uralu nad rzeką Issem i w Brazylii. Nie znaleziono dotąd platyny w skałach pierwotnych, należących do wybuchowych. Zwyczajny sposób otrzymywania metalu polega na wypłukiwaniu z piasków podobnie jak to się czyni ze złotem, i następnem rozpuszczaniu ziaren w wodzie królewskiej. Roztwór zadany NH_4Cl daje nierozpuszczalny osad $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$. Sól ta ogrzana wydziela gąbczasty pyłek platyny. Materiał ten ulega następnie sprasowaniu i kuciu i staje się masą zbitą. Taki był pierwotny sposób otrzymywania tego metalu. Deville topi w piecu z CaO zapomocą płomienia dmuchawki

wodorowej. Powstaje wtedy stop metali powyższych; inne zanieczyszczenia ulatniają się w tej temperaturze lub zostają wchłonięte przez wapno, z którego zbudowany jest piec.

Platyna ma białą barwę i nie utlenia się w powietrzu; jest ona bardzo trudno topliwa — topnieje dopiero w płomieniu wodorowym. Kwaśy nie działają na nią; daje to możność używania naczyń platynowych w laboratoryach; rozpuszcza się w wodzie królewskiej i ulega działaniu alkaliów żrących w temperaturach wysokich. W stanie gąbczastym platyna metaliczna posiada zdolność skupiania gazów.

Platyna łączy się z tlenem i daje dwa tlenki PtO i PtO_2 . PtO jest to proszek czarny, z łatwością rozkładający się przez ogrzanie i dający szereg soli niestałych. PtO_2 otrzymać można przez gotowanie chlorku z wodzianem sodu i ogrzewanie otrzymanego w ten sposób wodorotlenku; mocniejsze ogrzewanie rozkłada PtO_2 na PtO . *Chlorek platynawy* $PtCl_2$ jest to zielony proszek nierozpuszczalny, otrzymywany przez ogrzewanie $PtCl_4$ do $200^{\circ} C$. Czterochlorek platyny $PtCl_4$ jest to najważniejszy związek platyny. Powstaje on jako żółtawo-czerwony roztwór przez rozpuszczanie platyny w wodzie królewskiej. Przez odparowywanie powstają kryształy chlorku platynowego z $2HCl$; jest to kwas chloroplatynowy o wzorze H_2PtCl_6 . Kwas ten daje znaczne ilości soli a mianowicie

potasową, K_2PtCl_6 , amonową: $(NH_4)_2PtCl_6$, cezo-
wą: Cs_2PtCl_6 i t. d.; wszystkie one są w wodzie
trudno rozpuszczalne i krystalizują się w sześć-
ciany. Sól sodowa jest rozpuszczalna i krysta-
lizuje się w wielkie pryzmy.

Własności rzadkich metali należących do
grupy tej opisywać nie będziemy. Opisy zna-
leźć można w większych dziełach.

Naturalny układ pierwiastków.

Tablica podana następnie zawiera wszyst-
kie te pierwiastki, ciężary atomowe których
są dokładnie oznaczone, ugrupowane zgodnie
ze wzrostem tych ciężarów, poczynając od naj-
niższego—wodoru. Rozpatrzenie tablicy tej wy-
kazuje, że istnieje ciekawa zależność własności
pierwiastków od ich ciężarów atomowych. Gdy
zestawimy pierwiastki poczynając od litu, koń-
cząc na chlorze, zauważymy że rozpadają się
one na 2 grupy następujące:

Li 7.03 Be 9.1 B 11. C 12.0 N 14.04 O 16.00 F 19.0.
Na 23.05 Mg 24.36 Al 27.1 Si 28.4 P. 31.0 S 32.06 Cl 35.45

Takie zestawienie grupuje pierwiastki ana-
logiczne w kolumny pionowe. Gdy zestawimy
dalej następujące 7 pierwiastków zauważymy
to samo zjawisko.

K. 29.35 Ca 40.1 Sc 44.1 Te 48.1 V 51.2 Cr 52.1 Mn 55.0

Tablica według Mendelejewa

Grupa	I	II	III	IV	
Typ związku z wodorem wzgl. z chlorowcem (X)	MX	MX ₂	MX ₃	MX ₄	
Typ związku z tlenem.	M ₂ O	MO	M ₂ O ₃	MO ₂	
Peryod pierw. szereg 1					
„ 2	Li, 7,03	Be 9,1	B 11	C 12,00	
„ drugi „ 3	Na 23,05	Mg 24,36	Al 7,1	Si 28,4	
„ trzeci {	„ 4	K 39,15	Ca 40,1	Sc 44,1	Ti 48,1
	„ 5	Cu 63,6	Zn 65,4	Ga 70	Ge 72,5
„ czwarty {	„ 6	Rb 85,4	Sr 87,6	Y 89,0	Zr 90,6
	„ 7	Ag 107,93	Cd 112,4	In 115	Sn 119,0
„ 8	Cs 133	Ba 137,4	La 138,9	Ce 140	
„ 9	—	—	—	Er 166	
„ 10	—	—	—	—	
„ 11	Au 197,2	Hg 200,0	Tl 204,1	Pb 206,9	
„ 12	—	—	—	Th 232,5	

(ciężary atomów dzisiejsze).

V	VI	VII	VIII			O
MX ₃	MX ₂	MX				
M ₂ O ₅	MO ₃	M ₂ O ₇	MO ₃	MO ₂	MO	
N 14,04	O 16,00	H 1,008 F 19				He 4 Ne 20
P 31,0	S 32,06	Cl 35,45				Ar 39,9
V 51,2	Cr, 52,1	Mn 55,0	Fe 55,9	Co 59,0	Ni 58,7	—
As 75,0	Se 79,2	Br 79,96				Kr 81,8
Nb 94	Mo 96,0	—	Ru 101,7	Rh 103,0	Pd 106,5	—
Sb 120,2	Te 127,6	J 126,90				X 128
Nd 143,6	—	Sa 150,3	—	—	—	
Ta 183	W 184,0	—	Os 191	Ir 193,0	Pt 194,8	
Bi 208,0	—	—				
—	Ur 238,5	—				

Ugrupować możemy wszystkie pierwiastki w szeregi po 7, (co wyobraża tablica) z wyjątkiem 3 grup po 3 pierwiastki, które stanowią 8 kolumnę. W kolumnach pionowych znajdziemy różne skupienia pierwiastków ugrupowanych naturalnie, np. alkalia, ziemie alkaliczne, grupę węglowców, grupę azotowców, chlorowców i t. d. gdy w grupach poziomych własności zmieniają się stopniowo od szeregu do szeregu. Jest to widoczne nietylko we własnościach chemicznych np. zdolności łączenia się z wodorem i tlenem lecz i we własnościach fizycznych. Ciężar właściwy np. zmienia się widocznie:

	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
C. wł.	10.5	8.65	7.42	7.29	6.7	6.25	4.95.

Gdy rozpatrzymy bliżej szeregi z Li i Na na czele, zauważymy, że prawie co każde 16 w ciężarze atomowym zjawia się pierwiastek z własnościami analogicznymi. Stąd wypływa, że *własności pierwiastków są peryodycznymi funkcjami ciężarów atomowych.*

Dalsze rozpatrywanie się w tablicy wykaże, że istnieją i inne związki między niektórymi pierwiastkami. Daje się często zauważyć, że pierwiastki jednej kolumny pionowej związane są przez izomorfizm lub podobne własności z są-

siedniemi seryami poziomemi. Wanad zbliżony jest do fosforu przez lotność tlenochloru POCl_3 i VOCl_3 i przez jednopostaciowość fosforanów i wanadanów; łączy go również podobieństwo cech chemicznych z niobem, chromem i molibdenem.

Chrom i molibden znajdują się w związku z siarką przez jednopostaciowość chromianów z molibdenianami i siarczanami, podobnie jak mangan i chlor wykazują pewne cechy wspólne przez jednopostaciowość nadchloranów i nadmanganianów. Srebro ma własności zbliżone do miedzi i rtęci, lecz, z drugiej strony jednopostaciowość z potasowcami stwierdza, powinowactwo srebra do tych metali. Rozpatrując tablicę z lewa na prawo znajdziemy naprzód pierwiastki tworzące zasady najsilniejsze, dopiero stopniowo coraz dalej występują pierwiastki o charakterze kwasowym, co widać wybitnie na chlorowcach, dających z wodorem mocne kwasy. Gdy w szeregach schodzić będziemy ku dołowi, zauważymy, że ze wzrostem ciężaru atomowego wzrasta charakter metaliczny pierwiastku.

Tablica Mendelejewa doprowadza do wniosku, że całkowity charakter pierwiastka w jego własnościach fizycznych i chemicznych określa się przez miejsce, zajęte przez pierwiastek w układzie.

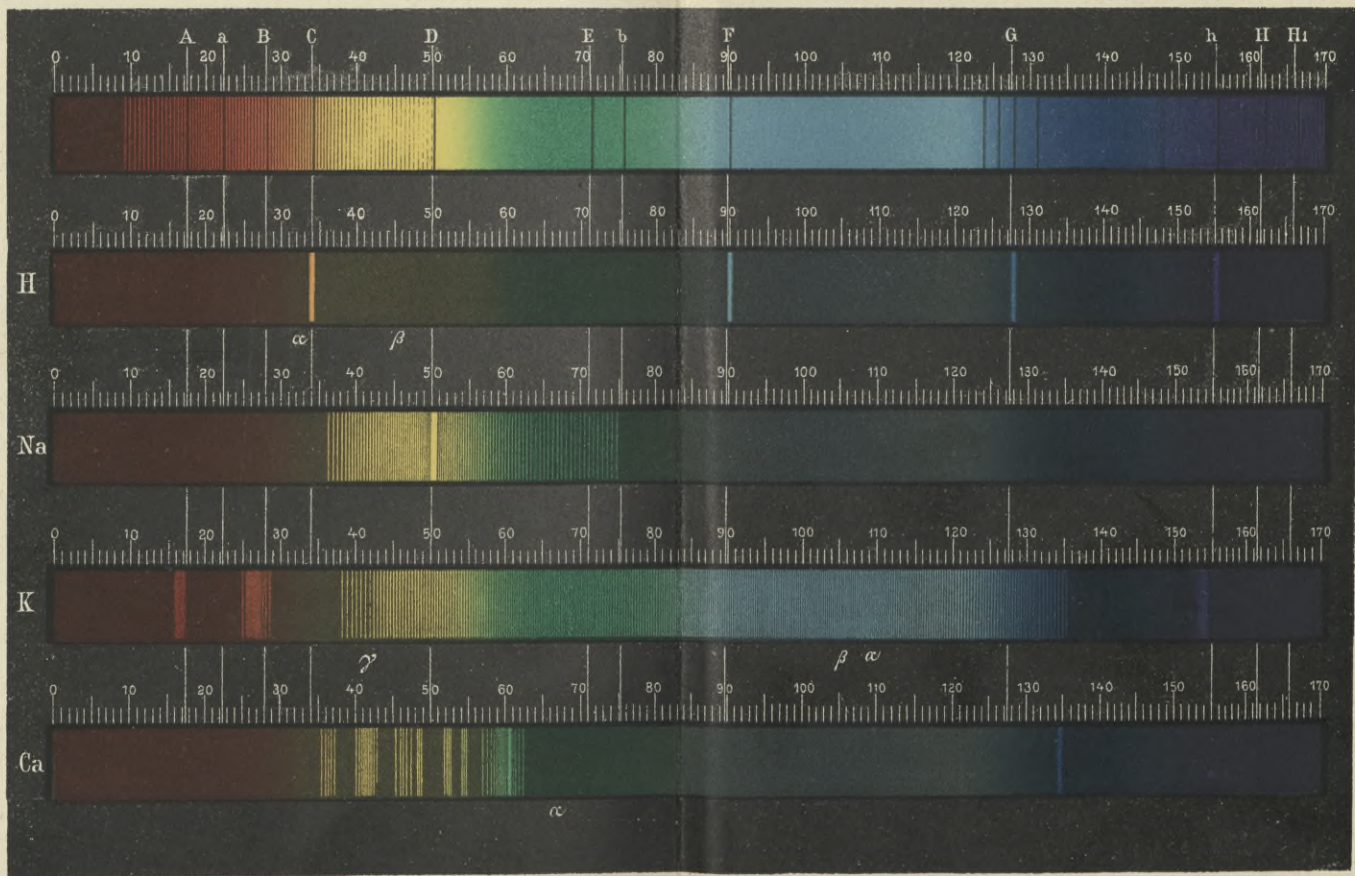
Układ naturalny pierwiastków prowadzi

do pojęcia *jedności materyi*. Zależność wszystkich cech od ciężaru atomowego dowodzi że istnieje jedna materya. Jaką jest ona nie wiemy. Odkrycie prawa tego p. Mendelejewa dało mu możność przepowiedzenia istnienia 3 pierwiastków, które rzeczywiście wkrótce zostały odkryte, a cechy ich okazały się takimi, jakimi je chciał mieć Mendelejew.

WYKŁAD XXVII.

Analiza spektralna (widmowa).

Jeżeli wiązkę światła słonecznego lub światła zwykłego świecącego płomienia (gazowego, naftowego i t. d.) załamiemy przez pryzmat w przyrządzie zwanym spektroskopem (fig. 73), wówczas nastąpi t. zw. rozszczepienie światła, t. j. owa wiązka światła białego rozszerzy się na mniej lub więcej długie pasemko barwne, którego barwy: czerwona, żółta, zielona, niebieska, fioletowa łączą się ze sobą w jeden szereg bez żadnych przerw. Zjawisko to nazywamy widmem światła białego, i takie widmo bez przerw nazywamy widmem ciągłym. Widma ciągłe powstają ze światła rozżarzo-



nych ciał stałych lub ciekłych. Takie właśnie widmo daje światło rozżarzonej kuli żelaznej, światło rozpalonej siatki auerowskiej, światło lampy lub gazu, wreszcie wogóle światło płomienia, w którym świecą rozżarzone cząstki węgla.

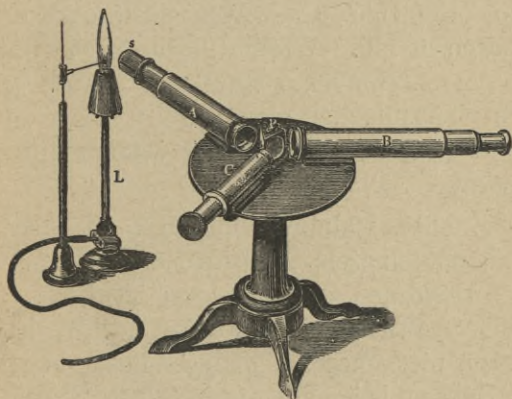


Fig. 73.

Spektroskop: A — rura z soczewką skupiającą, S — szpara do wpuszczania wiązki promieni światła; P — pryzmat załamujący i rozszczepiający promienie; B — luneta do obserwowania widma; C — luneta pomocnicza do wyznaczania położenia linii widmowych.

Doprowadzone do świecenia pary lub gazy natomiast dają zupełnie odmienne widmo, mianowicie t. zw. widmo przerywane, *liniowe*; wiązka wydzielanego przez nie światła roz-

szczepia się w pryzmacie nie na jedno ciągłe pasmo, lecz na kilka lub kilkanaście oddzielnych wiązek, poprzedzielanych ciemnymi przerwami (tabl. widmowa). Światło białe rozżarzonych ciał stałych składa się zatem z promieni o wszelkich rodzajach długości fali, podczas gdy światło świecących par i gazów wysyła tylko promienie o pewnych ściśle określonych długościach fali. Widmo każdego pierwiastka jest w tych samych warunkach zawsze jednokowe i niezmiennie; może przeto służyć doskonale do charakteryzowania i wykrywania pierwiastków.

Analiza widmowa odznacza się nadzwyczajną subtelnością. Najzawilsze mieszaniny dają się rozpoznać z największą łatwością. Całkowicie pewne wnioski możliwe jest na zasadzie nieskończenie małych ilości badanych soli. Bunsen badał chemicznie wodę Durkheimu i stwierdził obecność nieznanych poprzednio pierwiastków. Były to rubid i cez, otrzymane w minimalnych ilościach i wykryte za pomocą spektroskopu. Analiza widmowa odkryta została w 1861 r. p. Bunsena i Kirchhoffa.

Jeżeli na drodze promieni, wysyłanych przez rozżarzone do białości ciało znajdzie się ciało przezroczyste pochłania ono pewne linie światła białego i daje *linie ciemne*, w tych właśnie miejscach w których wystąpić win-

ny linie barwne w widmie przerywanem. Jest to tak zwane widmo *absorbcyjne*. Charakter jego zależy od składu środowiska, przez które przechodzą promienie rozżarzonych ciał stałych. Widmem absorbcyjnym jest widmo słońca.



SKOROWIDZ.

Acetylen, 137.
Alkalia, 102.
Allotropowa odmiana, 118.
Aluny, 318.
Amon, 79.
Amoniak, 78, 111.
Amonowe sole, 290.
Analiza spektralna, 364.
Amon, 218.
Antymon, 350.
Antymoniak 353.
Arsen, 234.
Arseniak czyli Arsenowódór, 239.
Atom, 88, 242.
Atomistyczna teoria, 89.
Avogadra hipoteza, 89.
Azot, 76.

Bar, 298.
Beryl, 299.
Bezwodniki, 84, 188, 192.
Bizmut, 353.
Bor, 218.
Boraks, 219.
Brom, 170.
Bromowódór, 172.
Bunzena lampa, 144.

Cement, 295.
Cer, 317.
Cez, 270, 271.
Chlor, 150.

Chlorek potasu, 281.
„ sodu, 284.
Chlorowódór, 156.
Chrom, 353.
Ciepło właściwe, 252.
„ atomowe, 253.
Ciężary atomowe, tabl. 15.
Ciężar cząsteczki, 92.
„ właściwy 260.
Ciśnienie osmotyczne, 214.
Cyan, 149.
Cyanowe związki, 150.
Cyanowódór, 149.
Cyna, 342.
Cynk, 302.
Cynober, 312.
Cyrkon, 349.
Cząsteczka, 242.

Davego lampa, 147.
Destylacja, 73.
Dwucyan, 150.
Dwusiarzeczek węgla, 186,
205.
Dwutlenek azotu, 110.
„ magnezu, 339.
„ selenu, 208.
„ siarki, 288.
„ telluru, 210.
„ węgla, 84, 123.
„ wodoru, 74.
Dyaliza, 214.
Dyament, 119.

- Dyfuzya gazów, 51.
 Dysocyacya, 267.
- Erb**, 317.
 Elektroliza, 28, 58.
 Elektrolit, 29.
 Eudiometr, 81.
 Etylen, 139.
- Fluor**, 179.
 Fluorokrzymowódor,
 Fluorowódor, 180.
 Fosforowe kwasy, 276,
 Fosfór, 221.
 Fosforowódor, czyli Fosfo-
 ryak, 282.
- Gal**, 323.
 Gazy — własności, 36.
 Gaz błotny, 136.
 „ piorunujący, 60.
 „ rozweselający, 104.
 „ świetlny, 140.
 Gazometr, 141.
 Gąbka platynowa, 355.
 German, 342.
 Glin, 317.
 Glinka porcelanowa, 319.
 Glinu związku, 318.
 Grafit 120.
- Hel**, 15.
 Hydracyna 116.
- Ind**, 317.
 Iryd,
 Itr, 317.
 Iterb, 317.
- Jod**, 174.
 Jodki, 174.
 Jodowódor, 176.
 Jony, 269.
- Kadm**, 304.
- Kamień kotłowy, 295.
 Kamień cynowy, 343.
 Kolomel, 313.
 Kaolin, 319.
 Kobalt, 334.
 Kobaltu związku, 374.
 Koks, 141.
 Koloid, 214.
 Korund, 318.
 Kreda, 295.
 Krystalizacyjna woda, 74.
 Krystalizowanie, 268.
 Krystaloid, 214.
 Kryształ górski, 212.
 Kryształy, 208.
 Krzem, 217.
 Krzymowódor, 214.
 Kware, 211.
 Kwasy, 101.
 Kwas antymonawy, 352.
 „ antymonowy, 352.
 „ arsenowy, 235.
 „ azotawy, 109.
 „ azotowy, 78, 96,
 „ borny, 219.
 „ bromowodorowy,
 „ 172.
 „ bromowy, 173.
 „ chlorowy, 166.
 „ chromowy, 337.
 „ fluorowodorowy 180.
 „ fosforawy, 226.
 „ fosforowy, 227.
 „ jodowodorowy, 176.
 „ metafosforowy, 222.
 „ nadchlorowy, 167.
 „ podbromawy, 173.
 „ podchlorawy, 164.
 „ pyrofosforowy, 229.
 „ siarkawy, 187.
 „ siarkowy, 188, 193.
 „ solny, 156.
 „ triosiarkowy, 199.
 „ węglowy, 126.
 „ siarkowy, 185.

Lantan, 317.
 Lavoisier,
 Leblanka Metoda, 283.
 Lit, 290.

Magnez, 300.
 Magnezowe związki, 301.
 Magnezya, 301.
 Malachit, 305.
 Mangan, 330.
 Manganiany, 341.
 Marmur, 295.
 Metale, 250, 255, 256.
 Metan, 136,
 Miedź, 305.
 Miedzi związki, 308.
 Molibden, 338.
 Mosiądz, 307.

Nadmanganian, 341.
 Nikiel, 333.
 Niklu związki, 333.
 Niob, 355.

Ołów, 346.
 Opal, 212.
 Osmoza, 210.
 Ozon, 27.

Pierwiastek, 12.
 Pięciotlenek fosforu, 227.
 Piryt, 183.
 Platyna, 357.
 Płomień, 143.
 Podwójna wymiana, 97.
 Potas, 276.
 Porcelana, 322.
 Potasowe związki, 276,
 279.
 Powietrze, 78, 82.
 Prazeodym, 317.
 Prażenie,
 Proch strzelniczy, 280.

Rodniki, 249.
 Rozbiór widmowy, 364.
 Rozkład wody, 27.
 Rozszerzalność gazów, 43.
 Równanie chemiczne, 31.
 Równopostaciowość, 175.
 Rtęć 310.

Saletra, 96.
 Selen, 207.
 Selenowodór, 209.
 Siarczki, 265.
 Siarzek węgla, 186, 205.
 Siarka, 182.
 Siarkowodór, 201.
 Skład chemiczny, 34.
 Skraplanie gazów, 47.
 Sód, 282.
 Soda, 285.
 Soda gryząca, 284.
 Sole sodowe, 284, 289.
 Sole amonowe, 290.
 Sól kuchenna, 284.
 Sól kwaśna, 100.
 „ obojętna, 101.
 „ zasadowa, 102.
 Srebro, 314.
 Stal, 332.
 Stopy, 262.
 Stosunki objętościowe, 91.
 Stront, 297.
 Sublimat, 312.
 Superfosfat,
 Surowiec,
 Symbol chemiczny,
 Synteza wody, 53.
 System peryodyczny czyli
 naturalny, 359.
 Synteza, 59.
 Szkło, 320.

Tal, 323.
 Tantal, 355.
 Tellur, 210.

Temperatura krytyczna, 48.

Tężnie, 284.

Tlen, 19.

Tlenek węgla, 132.

Tlenki arsenu, 226, 228.

„ azotu, 94, 103, 107, 109.

„ chloru, 162, 163, 165.

„ fosforu, 234.

„ siarki, 188, 192.

„ wodoru, 52.

Tlenochlorek fosforu, 234

„ wanadu, 355.

Topliwość, 261.

Tor,

Tytan, 345.

Układ peryodyczny czyli naturalny, 359.

Utlenianie.

Wanad, 354.

Wapno, 294.

„ bielące, 296.

Wapń, 293.

Wartościowość, 945, 248.

Węgiel, 117.

Węglan sodu, 285.

Węglowy bezwodnik, 84, 123.

Woda, 26, 53.

„ królewska, 161.

„ krystalizacyi, 74.

„ utleniona, 74.

„ wapienna, 294.

Wodorotlen, 26, 53.

Wodór, 30.

Wolfram, 338.

Wodzian sodowy, 284.

Wzór chemiczny 25.

Współczynnik rozszerzalności, 43.

Yterb,

Ytr

Zasady, 103.

Ziemie alkaliczne,

Złoto, 355.

Znak chemiczny, 25.

Związki, 12.

Żelazo, 324.

Żelazowe związki, 328.

Żelazocyanek, 326.

Żelaza wyrób, 330.

OMYŁKI DRUKU.

<i>Str.:</i>	<i>wiersz:</i>	<i>winno być:</i>	<i>jest:</i>
18	18 od góry	stwierdzono	stwierdzona
25	9 od dołu	kalium	kali
27	7 od góry	Au	An
29	10 od dołu	zarówno	zerówno
40	3 od góry	używane	nazywane
		<u>1</u>	<u>1</u>
52	13 „	✓ gęstości	✓ gęstości
76	13 „	wodoru	węgla
89	1 „	Podtlenek azotu	przepuszczony
96	12 „	azotowego	solnego
103	3 od dołu	$2N_2O_5$	$2N_2O_3$
114	3 „	najtwardsze	najtrwalsze
120	8 „	Cumberlandzie	Cumlerbandzie
131	7 „	12.0 i 16.00	11.91 i 15.88.
145	6 od góry	światłą	światlaną
211	6 od dołu	zawiera	zawierał
225	1 od góry	posiada	posiadają
231	1 od dołu	podfosforynami	podforynami
238	1 „	arsenin	arsenian
241	6 „	azotanem	ozotonem
246	6 „	$Cl_4 Si$	$C_4 Si$
292	12 „	$(NH_4)_2SO_4$	$(NH_4)_2SO_4$
308	3 „	w wyrobie	opuszczone
309	12 od góry	rozpuszczalne	rozpuszczalna
314	11 „	je	go
315	11 od dołu	przyrządzie	przyrodzie
334	7 od góry	CoAsS	CaAsS.
347	9 „	utleniania	utleniana.

SPIS RZECZY.

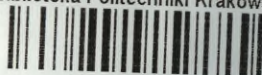
	<i>Str.</i>
Przedmowa autora	5
Wykład I. Wstęp	7
Tablica ciężarów atomowych	15
Wykład II. Pierwiastki niemetaliczne: Tlen	19 — 24
Skład substancyj i wzory chemiczne	24 — 27
Ozon	27 — 30
Wodor	30 — 36
Wykład III. Własności fizyczne gazów	36 — 37
Metryczny układ miar i wag	37 — 39
Mierzenie temperatury	39 — 43
Rozszerzalność gazów	43 — 44
Stosunek objętości gazów do ciśnienia	44 — 47
Skraplanie gazów	47 — 50
Dyfuzya gazów	51 — 52
Wykład IV. Tlenki wodoru. Woda. Dwutlenek wodoru	52 — 76
Wykład V. Azot, atmosfera	76 — 88
Wykład VI. Związki azotu i tlenu. Teorya atomistyczna	88 — 104
Wykład VII. Tlenki azotu. Kwas azotowy i azotawy	104 — 111
Azot i wodór	111 — 117

	<i>Str.</i>
Wykład VIII. Węgiel. Związki węgla i tlenu. Dwutlenek węgla	117 — 132
Wykład IX. Tlenek węgla. Związki węgla z wodorem. Gaz świetlny. Płomień. Węgiel i azot	132 — 150
Wykład X. Chlorowce. Chlor. Chlor i wodór. Woda królewska. Chlor i tlen. Kwasy: podchlorawy, chlorowy. Związki chloru i węgla	150 — 170
Wykład XI. Brom. Brom i wodór. Kwasy tlenowe bromu. Jod. Jod i wodór. Fluor. Fluor i wodór	170 — 182
Wykład XII. Siarka. Siarka i tlen	182 — 192
Wykład XIII. Trójtlenek siarki. Kwas siarkowy. Kwas tiosiarkowy. Siarka i wodór	192 — 207
Wykład XIV. Selen. Tellur. Krzem. Bor. Kwas borny	207 — 221
Wykład XV. Fosfor. Fosfor i tlen. Kwasy tleno-fosforowe. Fosfor i wodór. Fosfor i chlor	221 — 234
Wykład XVI. Arsen. Arsen i tlen. Arsen i wodór. Arsen i siarka	234 — 242
Wykład XVII. Atomy i cząsteczki. Wartościowość pierwiastków. Rodniki	242 — 250
Wykład XVIII. Metale. Oznaczanie ciężarów atomowych metali. Ciepło właściwe i ciężar atomowy. Występowanie i podział metali. Klasyfikacja metali. Stopy. Związki metali z niemetalami	250 — 268
Wykład XIX. O kryształach	268 — 275
Wykład XX. Potasowce. Potas, sód, cez, rubid, lit, amon	276 — 293
Wykład XXI. Wapniowce. Wapń, stront, bar Grupa cynku. Beryl. Magnez. Cynk. Kadm	293 — 299 299 — 305
Wykład XXII. Grupa miedzi: Miedź. Rtęć. Srebro Metale rzadkie lantanowce Glinowce: Glin. Gal. Ind. Tal	305 — 316 317 317 — 324

Wykład XXIII. Grupa żelaza: Żelazo, Nikiel, Kobett	324 — 334
Wykład XXIV. Grupa chromu: Chrom, Molibden, Uran, Wolfram, Mangan	335 — 342
Wykład XXV. Grupa cyny: Cyna, Tytan, Cyr- kon, German, Ołów	342 — 350
Wykład XXVI. Grupa antymonu: Antymon, Biz- mut, Wanad	350 — 355
Grupa złota i platyny: Złoto, Platyna i metale rzadkie tej grupy	355 — 359
Naturalny układ pierwiastków	359 — 364
Wykład XXVII. Analiza widmowa	364 — 367
Skorowidz	369 — 372
Omyłki druku	373
Spis Rzeczy	374 — 376

B





I-880

- Wawnictwa Geb**
- ...** i Tolloczko S. *Czerwona nieś*
i tablicą widmową. Wyd.
Karton
- ...** kowski B. *Wędrócki zwierzę i roślin* kop. 50. Karton — 60
- ...** ke A. *Geologia*, tłumaczenie z arzielskiego prof. K. Jur-
kiewicza, wyd. nowe ... z 47 drzewory-
tami w tekście, kop. 50. Karton — 60
- *Geografia fizyczna*, tłumaczenie z angielskiego. Wyd. nowe
poprawił i uzupełnił Józef Morozewicz. Z 21 drzewo-
rytami w tekście kop. 40. Karton — 60
- Heipern M.** *Zasady botaniki*. Według ... w tym dzie-
ła „Księga Przyrody” dra F. Schöndlera, *Schöndlera*,
zmienionego i zredagowanego przez prof. dra O. W.
Thomęgo. Z 200 rysunkami w tekście. Wydanie
trzecie, na nowo opracowane przez dra ...
wie kwadrat 1 —
- Hasiwetz H. dr.** *Podręcznik dla ... wowej nauzy chemi-
cznej do użytku przy ... zajęciach w pra-
ce ...* 2-go wydanie ucin.
Wyd. ... w dr ...
- Królestwo zwierząt**. Oraz z życia i obrotów światła zwie-
rzęcego. Według Brehma i in., ... zrodleń, zrodleń
opracował W. Lakowitz, z organiem przełożył
St. Rawieński. Z 31 tablicami ...
W opawie 5 —
6 50
- Nusbaum J. dr.** *Wiadomości ogólnikowe z biologii czyli nau-
ki o istotach żyjących, przeznaczone dla uczącej
się młodzieży*. Z 48 rysunkami w tekście. Wydanie
2-te. ... z ...
Karton — 75
- *Podręcznik zoologii* dla ...
Z 283 rysunkami w tekście. Wydanie trzecie, pop-
rawione i uzupełnione. W opawie 1 20
- Peters Karol P.** *Mineralogie* ... z ...
Morozewicz, z 40 drzeworytami w tekście. Wydanie
nowe, kop. 50. Karton — 60
- Rudnicki Jotejko Zofia dr.** *Co ...* Z 12 ta-
blicami w tekście kop. 50. Karton — 60
- Roscoe H. E.** *Chemie ...* Podręcznik dla szkół ...
z ... z ...
szewski (w druku).
- Weyberg Z.** *Wiadomości ...* Podręcz-
nik dla ...
Karton ...
- Wrześniowski A.** ...
i tablicą ...
2 —
- Znatowicz Bron. Z.** ...
i zna-
Karton 1 20



100000296237