

19964

B. P. im. L.





1705



17964

B. P. im. Ł.

ZASADY CHEMII OGÓLNEJ.



1888884278

421



166090



# ZASADY CHEMII OGÓLNEJ.

721

NAPISAL

Bronisław Znałowicz.

*[Handwritten signature]*

*[Handwritten signature]*

z Drzeworytami w tekście.

05403



WARSZAWA.  
NAKLAD GEBETHNERA I WOLFFA.

1884.





54

Дозволено Цензурою.

*Варшава, 3 Августа 1883 г.*

# SPIS RZECZY.

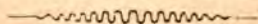
---

	<i>Str.</i>
Wstęp . . . . .	1
Wodór . . . . .	23
Chlor . . . . .	32
Brom . . . . .	35
Jod . . . . .	36
Fluor . . . . .	37
Związki chlorowców z wodorem (haloidowodory): fluorowo- dór, chlorowodór, bromowodór, jodowodór . . . . .	38
Uwagi teoretyczne nad związkami chlorowców z wodorem. Prawo stałości stosunków objętościowych, prawo stałości stosunków wagowych . . . . .	44
Tlen . . . . .	52
Związki tlenu w wodorem: woda, dwutlenek wodoru . . . . .	60
Uwagi teoretyczne nad związkami tlenu z wodorem. Prawo wielokrotności stosunków . . . . .	77
Ozon . . . . .	79
Związki tlenu z chlorowcami . . . . .	81
Związki chlorowców z tlenem i wodorem (kwasy tlenowe chlorowców) . . . . .	84
Teoryja cząsteczkowo-atomowa . . . . .	88
Siarka . . . . .	95
Związki siarki z wodorem . . . . .	99
Związki siarki z tlenem . . . . .	101
Związki siarki z tlenem i wodorem (kwasy tlenowe siarki) . . . . .	103
Związki siarki z chlorowcami . . . . .	108
Związki siarki z tlenem i chlorowcami, oraz z tlenem, chlo- rowcami i wodorem . . . . .	109
Uwagi teoretyczne nad siarką i jej związkami . . . . .	110
Selen i telur . . . . .	114
Azot . . . . .	116
Amonijak . . . . .	118
Związki azotu z chlorowcami . . . . .	112
Związki azotu z tlenem . . . . .	121
Związki azotu z tlenem i wodorem (kwasy azotu) . . . . .	125



Hidroksylizak . . . . .	130
Fosfor . . . . .	131
Związki fosforu z wodorem . . . . .	134
Związki fosforu z chlorowcami . . . . .	135
Związki fosforu z tlenem . . . . .	136
Związki fosforu z tlenem i wodorem (kwasy fosforu) . . . . .	137
Arsen . . . . .	139
Arsenizak . . . . .	141
Związki arsenu z tlenem . . . . .	143
Związki arsenu z siarką . . . . .	145
Bor . . . . .	147
Węgiel . . . . .	149
Związki węgla z wodorem . . . . .	154
Związki węgla z tlenem . . . . .	155
Siarek węgla . . . . .	160
Cyjan . . . . .	162
Krzem . . . . .	163
Związki krzemu z wodorem; z chlorowcami . . . . .	164
Dwutlenek krzemu i kwasy krzemienne . . . . .	166
Rzut oka na wiadomości poprzednio wyłożone . . . . .	170
Metale: wiadomości ogólne . . . . .	173
Potasowce: sod i potas; ich związki z chlorowcami; tlenki; wodany; siarki; niektóre sole . . . . .	187
Sole amonowe . . . . .	206
Wapniowce: ich ważniejsze związki . . . . .	210
Magnezowce: cynk, magnez; ich ważniejsze związki . . . . .	217
Grupa ołowiu; ołów i niektóre jego związki . . . . .	221
Grupa miedzi; miedź, srebro, rtęć; w stanie metalicznym; niektóre związki tych metali . . . . .	224
Grupa metali z mineralów cerytowych . . . . .	235
Grupa glinowa: glin i jego związki . . . . .	236
Grupa żelazna: żelazo i jego związki; mangan, kobalt i nikiel . . . . .	241
Grupa chromowa: związki chromu; wolframu i molibdenu; uranu . . . . .	259
Grupa cynowa: cyna i jej związki . . . . .	262
Grupa antymonowa: antymon i jego związki . . . . .	265
Grupa metali szlachetnych: złoto, platyna. . . . .	268
Związki węglowe czyli organiczne; wiadomości ogólne. Ro- zbiór związków węgla; szczególny charakter węgla; budowa węglowodorów; klasyfikacyja związków orga- nicznych. . . . .	277
Węglowodory: metan, etan ich homologi, nafta; etylen; ace-	

tylen; terpeny; benzol i jego homologi; węglowodory dalszych szeregów . . . . .	291
Związki złożone z węgla, wodoru i chlorowców . . . . .	308
Związki węgla z wodorem i tlenem. Alkohole i fenole: alk. metylowy, etylowy i ich homologi; fenol (oksybenzol); glikole, gliceryna. Etery. Aldehydy. Acetony. Kwasy: mrówkowy, octowy i ich homologi; kw. aromatyczne; kwasy dwuzasadowe: szczawiowy i bursztynowy. Alkoholokwasy: kw. mleczny, salicylowy, jabłkowy, galusowy, winny, cytrynowy. Estry czyli etery złożone.	313
Związki węgla z wodorem i siarką . . . . .	353
Związki węgla z wodorem i azotem, oraz z wodorem tlenem i azotem. Zasady organiczne (amonijaki złożone). Amidy i amidokwasy. Związki nitrowe. Cyjan i pochodzące od niego związki. Mocznik. Kwas moczowy. Gromada indygowa . . . . .	354
Związki z innymi pierwiastkami niemetalicznymi . . . . .	373
Związki metaloorganiczne . . . . .	375
Ciała, których budowa chemiczna nie jest dokładnie poznana Kamfora. Żywiec. Ciała gorzkie. Glukozydy. Wodany węgla. Alkaloidy. Ciała białkowate . . . . .	378







Chemija jest jedną z nauk przyrodzonych, zajmuje się przede wszystkim w pewien sposób sobie właściwy ciałami spotykanymi w przyrodzie i zjawiskami, w których te ciała biorą udział. Różni się ona od nauk przyrodzonych opisujących (mineralogija, botanika, zoologija), ponieważ te ostatnie opisują ciała przyrody w tym stanie, w jakim je znajdują, niezwracając uwagi na ich przemiany; różni się też od fizyki, ponieważ ta nauka bada same tylko zjawiska, a materji, na której się one odbywają poświęca tylko podrzędną uwagę. Ażebyśmy mogli jasno przedstawić sobie zadanie chemii i sposób jej badania, musimy przedewszystkiem zapoznać się z rodzajami materji i zjawisk, które w chemii mogą być rozpatrywane.

Przyroda przedstawia nam nieskończoną rozmaitość rodzajów materji. Powierzchnowne nawet zastanowienie się nad nimi doprowadza nas do pewnych podziałów. Tak np. łatwo dostrzedz, że jedne z tych ciał w całej swój masie są złożone z jednakowej materji, skutkiem czego ich części są podobne do całości i nie różnią się pomiędzy sobą. Bryłka soli kuchennój, kawałek lodu, cukru, żelaza — mogą służyć za przykład takich ciał jednostajnych w całej masie. Nawet przy najpilniejszym rozpatrywaniu się w nich nie dostrzeżemy, żeby jedne ich części różniły się czemkolwiek od innych, a rozdrabniając je, otrzymamy coraz mniejsze ich kawałki, które jednak od pierwotnej bryły różnią się tylko wymiarami. Znamy jednak inne rodzaje materji, w przyrodzie bardzo liczne i nawet pospolitsze od pierwszych, które przedstawiają skład całkiem odmienny. Zwykły kamień brukowy (granit), ciało jakiegokolwiek rośliny, ciało zwierzęcia, już przy pobieżnem obejrzeniu okazują się złożonemi

z rozmaitych części, niepodobnych jedna do drugiej ani też do pierwotnego ciała. Pierwsze z tych ciał otrzymały nazwę jednorodnych, a drugie niejednorodnych.

Używając rozmaitych sposobów badania, możemy się przekonać, że wielka liczba ciał, które na pozór wydają się nam jednorodnymi, w rzeczy samej nie okazują tej własności. Znany powszechnie lak do pieczętowania, obejrżany przez szkła powiększające przedstawia się jako mieszanina ciemnożółtej żywicy i czerwonego cynobru, podobnie czekolada jest mieszaniną cukru i sproszkowanego kakao, ołówek—mieszaniną gliny i grafitu. Częściej jeszcze podobne mieszaniny przyjmują pozór ciał jednorodnych, jeżeli mamy do czynienia nie z ciałami stałymi, jak w powyższych przykładach, ale z płynami lub gazami. Możemy jednak za pomocą różnych środków każdą mieszaninę rozdzielić na jej części składowe. Tak np. mocny spirytus, nalany na laskę laku w dostatecznej ilości, rozpuści wszystką żywicę, a pozostawi nietknięty cynober; możemy zlać spirytusowy roztwór żywicy sponad cynobru, a pozwalając, żeby spirytus wyparował, możemy otrzymać w stanie oddzielnym obie części składowe laku.

Chemija należy do nauk ścisłych musi przeto swoje określenia i wnioski podawać w formie zupełnie zdecydowanej, niedwuznacznej. Gdy zaś własności ciał niejednorodnych są chwiejne, ponieważ zależą od względnych ilości wchodzących [do ich składu części, chemija przeto rozpatruje tylko ciała jednorodne, tak te, które gotowe znajdują się w przyrodzie, jak również i te, które z mieszanin za pomocą środków sztucznych możemy wydzielić. Odtąd już ilekroć mówić będziemy o ciałach jakiegokolwiek, zawsze rozumieć należy, że ich zasadniczą własnością jest doskonała jednorodność, chociażby nawet wyraźnie o tem nie było wspomniane.

Z innego względu uważając, rozmaite ciała przedstawiają nam różny stan skupienia. Określenie wyróżniających własności ciał stałych, płynnych i gazowych, wyszczególnienie warunków, w jakich jedno przechodzą w drugie, nakoniec objaśnienie przyczyn, którym przypisujemy, że dane ciało przedstawia się w tym lub owym stanie skupienia—to wszystko należy do fizyki. My w tem miejscu wniknąć musimy szczegółowiej tyl-



ko w niektóre własności ciał stałych, płynów i gazów, w te mianowicie, któremi posługiwać się będziemy przy opisywaniu materij, rozpatrywanych w chemii.

Ciało stałe odznacza się tem, że zostawione samo sobie zachowuje stale postać, jaką mu nadała przyroda albo sztuka. Sześcian wyrznięty z drzewa, kulka wytoczona z żelaza... nie zmieniają swęj formy przez czas nieograniczony, jeżeli tylko nie będą poddane jakimś działaniom do takiej zmiany dążącym. W razie zaś, kiedy podobne działania zostaną wywarłe, kiedy naprzykład usiłujemy pokrajać nożem sześcian, spłaszczyć kulkę uderzeniami młotka, ciała te okazują pewien opór naszemu usiłowaniu. Opór ten bywa rozmaicie wielki — wosk daje się ugniatać w palcach, przyjmując wszelkie żądane postaci, a sztaba metalowa zgina się dopiero pod działaniem siły o wiele przechodzącej siłę naszych palców — co dowodzi, że w tym względzie rozmaite ciała stałe różnią się pomiędzy sobą. Oprócz tego, działania mechaniczne w rozmaity sposób wywierane, napotykają na rozmaity stopień oporu ze strony ciał stałych. Szkło może być łatwo skruszone uderzeniem ołowianego młotka, blacha zaś ołowiana wcale nie da się skruszyć szklanym młotkiem; przeciwnie — nóż ołowiany nie uczyni na powierzchni szkła najmniejszej nawet rysy, a ostry kawałek szkła z łatwością kraje ołów. Szkło jest twarde, lecz kruche, ołów miękki, lecz niekruchy. Pospolicie mówią o rozmaitej twardości ciał stałych i mineralogija posługuje się tą własnością, układając minerały według znanęj skali Mohsa, ale należy pamiętać, że diament, uważany za najtwardsze ze wszystkich ciał, jest równie łatwy do sproszkowania, jak liczne minerały, na niższych szczeblach tabliczki Mohsa umieszczone. Musimy przeto, obok twardości w pospolitem znaczeniu słowa odróżniać jeszcze wytrzymałość wobec działań, dążących do skruszenia, a także zgięcia, splaszczenia danego ciała.—Niebacząc na zaznaczone stopniowania i różnice, z oporu ciał stałych względem wpływów, usiłujących zmienić ich kształty, wnioskujemy, że najdrobniejsze cząstki materji, która tworzy podobne ciała, utrzymują się pomiędzy sobą w związku, zapomocą pewnego rodzaju wzajemnego przyciągania, które otrzymało nazwę spójności. Spójność wywiera swoje działanie tylko w odległościach niezmiernie

małych i dla tego jeżeli raz ją przewyciężymy zapomocą innej jakiej siły, przywrócić ją już niełatwo, ponieważ nie łatwo nam tak dalece zbliżyć jedne cząstki materji do drugich, ażeby spójność pomiędzy niemi działać zaczęła. Uderzając młotkiem w bryłę kredy, z łatwością usuwamy spójność, która łączyła jej cząstki; ale z proszku kredowego, który przy podobnem uderzaniu powstaje, nie możemy odbudować napowrót pierwotnej bryły, gdyż pyłki kredowe, pomimo wszelkich naszych usiłowań, nie pozwalają się przybliżyć na odległość działania siły spójności. Znamy jednak wypadki, w których zbliżenie takie może nastąpić: ciała, których powierzchnie są doskonale wygładzone, np. szyby szklane, zetknięte ze sobą przystają jedne do drugich i mogą zlać się w jedną całość.

Rozbijając kawałek cukru na mniejsze kawałki, spostrzeżemy łatwo, że powierzchnia tych ostatnich nie jest równa, lecz składa się jakgdyby z ziarn oszlifowanych i błyszczących. To samo powtarza się z solą kuchenną, saletrą, sodą i wieloma innymi ciałami. Powiadamy, że te ciała mają odłam krystaliczny. Zupełnie inna jest powierzchowność rozbitych kawałków szkła, porcelany, żywicy, kleju stolarskiego i t. p., mają one bowiem na sobie nierówności ułożone podobnie jak na muszlach, skutkiem czego przyznajemy im odłam muszlowaty. W naturze spotykamy często bryły różnych rodzajów materji, w których własność spostrzegana na odłamie cukru, występuje bardzo wyraźnie, ponieważ są one ograniczone z wielu albo i ze wszystkich stron gładkimi powierzchniami (płaszczyznami), które mają postać prawidłowych figur geometrycznych i schodzą się pod określonymi kątami, tworząc bryły geometryczne. Takie bryły również powstają przy sztucznem otrzymywaniu rozmaitych ciał, np. koperwasu żelaznego, alunu, siniego kamienia i mnóstwo innych przetworów. Nazywamy te bryły kryształami, a ciała, które mogą przyjmować postać kryształów, czyli krystalizować się — krystaloidami. Niewszystkie ciała stałe są krystaloidami, a te z nich, które krystalizować się nie mogą otrzymały nazwę koloidów, od pewnego podobieństwa do kleju, zwanego połacinie colla. Do ciał, które najczęściej znajdują się w przyrodzie w postaci kryształów, należy gips. U nas w wielu miejscach, np. w krakowskim, mo-



żna znaleźć duże kryształy gipsu, (fi. 1 zagrzebane w piasku, albo też w zwartych szeregach ustawione wzdłuż ścian wą-



Fig. 1.

wozów i w łożyskach potoków. Jeżeli poprobujemy oddzielny kryształ gipsu rozdzielić na drobniejsze części, to zauważymy, że podział podobny łatwo idzie w kierunku równoległym do największych powierzchni kryształu, znacznie zaś trudniej w kie-

runku do powyższego prostopadłym; kryształ gipsu rozdziela się bez trudności na coraz cieńsze blaszki, które można odłupywać jedno od drugich nie tylko nożem, lecz nawet i paznokciem. To samo stosuje się do innych kryształów: sześciiany soli kuchennej, często znajdowane w Wieliczce, przy uderzeniu rospadają się na mniejsze sześcianki, ośmiościany alunu zachowują się tak samo. Okazuje się z tego, że w kryształach spójność jest nie jednakowa w rozmaitych kierunkach. Przekonano się, że strefy jednakowego działania spójności są płaszczyznami, nachylenymi według określonych kątów względem idealnych linii prostych, przecinających się w geometrycznym środku kryształu i zwanych jego osiami. Wspomniane płaszczyzny nazywają się płaszczyznami łupliwości, a sama własność łupliwością.

Ilość znanych postaci krystalicznych jest prawie nieskończenie wielka, lecz zastanawiając się nad własnościami ich osi, spostrzeżono, że wszystkie kryształy mogą być odniesione do niewielkiej liczby, do sześciu zasadniczych typów czyli form głównych. Wszystkie kryształy, odnoszące się do jednego typu, stanowią jeden układ czyli szereg (systemat) krystaliczny. Układów zatem takich posiadamy sześć.

Szczegółowym opisem postaci krystalicznych zajmuje się osobna gałązka nauk przyrodzonych zwana krystalografią, która bywa zwykle wykładana przy mineralogii jako nauka pomocnicza.

Ażeby pewne ciało stałe mogło przyjąć postać krystaliczną, muszą cząstki jego mieć zupełną swobodę układania się w przestrzeni. Ponieważ zaś fizyka uczy nas, że cząstki ciała stałego mają tylko bardzo ograniczoną swobodę ruchów, albowiem ich wzajemne przyciąganie się jest bardzo znaczne, przeto dla przyjęcia postaci krystalicznej muszą być te ciała przepro-

wadzone w inny stan skupienia, to jest w płynny albo gazowy. Wielka liczba ciał stałych przez działanie ciepła zmienia swój stan skupienia na płynny; wogóle można powiedzieć, że wszystkie ciała stałe, które pod wpływem ciepła nie doświadczenia przemian chemicznych, ulegają tej zmianie, czyli topią się. Z drugiej strony, ciała stałe, zetknięte z płynami, rozpuszczają się w nich to jest ich cząstki oddzielają się jedne od drugich i mieszają się z cząstkami płynu, dając jednorodne ciało płynne, zwane roztworem. W pierwszym wypadku przez ostygnięcie, w drugim—przez oddalenie rozpuszczającego płynu albo zmianę warunków rozpuszczalności, chwilowo nabyta ruchliwość cząstek ciała stałego zostaje zmniejszona, powraca ono do swego zwykłego stanu skupienia i jeżeli jest krystaloidem, cząstki jego grupują się prawidłowo około pewnych środków przyciągania, czyli tworzą kryształ. To samo rozumieć należy przy tworzeniu się kryształów podczas przejścia ze stanu gazowego wprost do stanu stałego.—We wszystkich podobnych wypadkach ciała koloidalne wytwarzają bryły nieforemne bez żadnych śladów prawidłowej łupliwości. Z życia codziennego znamy przykład wydzielania się ciała stałego z roztworu w postaci krystalicznej, kiedy rozmaite płyny, zawierające w sobie cukier, jakoto soki owocowe, likiery i t. p., pozostawione w nieszczelnie zamkniętych naczyniach, parują. Im parowanie odbywa się wolniej, tem kryształki są większe i bardziej prawidłowo utworzone. Przeciwnie, kiedy wysycha roztwór gumy arabskiej nie widzimy ani śladów krystalizacyi, gdyż ciało to jest typowym koloidem.

Każdy krystaloid ma określoną postać swoich kryształów. Sól kuchenna, przyjmując postać krystaliczną, wytwarza zawsze prawidłowe sześciiany, spat wapienny krystalizuje się w romboedry, saletra—w słupy sześcioboczne. Alun może tworzyć kryształy sześciennie i ośmiościenne, które jednak należą do tego samego szeregu krystalicznego. Poznamy jednak później wyjątkowe ciała, ukazujące się w kryształach, które należą do rozmaitych szeregów krystalicznych i nazwiemy je wielokształtnymi. W każdym razie postać krystaliczna jest w wysokim stopniu charakterystyczna dla ciał stałych, tak, że z korzyścią bywa przytaczana jako jedna z własności wyróżniających.

Wspomnieliśmy przed chwilą, że koloidy wydzielając się z roztworu nie tworzą postaci prawidłowych. Zobaczymy na-



stępnie, że oprócz tego koloidy różnią się od krystaloidów niektórymi jeszcze innymi własnościami.

Wiadomo z fizyki, że każde ciało stałe, które może ulegać stopieniu, okazuje niezmienny punkt topliwości, to jest potrzebuje zawsze jednej i téj samej liczby stopni ciepła do odbycia wspomnianej zmiany stanu skupienia. Wprawdzie na punkt topliwości wpływa cokolwiek ciśnienie barometryczne, lecz wpływ ten jest o tyle małoważny, że punkt topliwości może służyć za cechę wyróżniającą. Punkt krzepnięcia, czyli odwrotnego przejścia ze stanu płynnego do stałego, pospolicie bywa przyjmowany za leżący przy tejże temperaturze co i punkt topliwości; w niektórych wszakże razach tak nie jest i w chemii dwa te punkty częstokroć bywają oddzielnie wspomniane.

Punkt topliwości jest graniczną temperaturą, do której ciała zatrzymują stan skupienia stały. Punkt ten dla ciał rozmaitych wyraża się przez bardzo rozmaite ilości stopni ciepła. Tak rtęć ze stanu stałego do płynnego przechodzi w temp.—39°C., lód—przy 0°, stearyna—przy 70°, ołów—przy 230°, srebro—przy 1000° i t. d. Począwszy od punktu topliwości wszystkie ciała przedstawiają płyny. Różnice pomiędzy ciałami stałymi a płynnymi zależą od mniejszej spójności, a zatem większej swobody cząsteczek tych ostatnich. Ciało płynne nie posiada samodzielnej postaci, gdyż cząsteczki jego, nieznajdując dosyć silnego przeciwdziałania we wzajemnem przyciąganiu, ulegają przyciąganiu ziemi i usiłują przeto zająć możliwie najniższe położenie. Dlategoto płyny układają się w naczyniach w taki sposób, że doskonale je wypełniają, przyjmując ich formę, nadto powierzchnia ich w pewnej odległości od ścian naczynia jest doskonałą płaszczyzną. W naczyniach o bardzo małym świetle (rurkach włoskowatych) oraz przy ścianach naczyń obszerniejszych wzajemne przyciąganie cząsteczek płynów w połączeniu z przyciąganiem pomiędzy nimi a materyjałem naczynia sprawia, że powierzchnia płynu przestaje być płaszczyzną (zjawiska włoskowatości).

Przy dostatecznie niskiej temperaturze wszystkie płyny krzepną, to jest zamieniają się na ciała stałe. Zauważyć przytem wypada, że w wielu wypadkach podczas krzepnięcia tworzą się kryształy, których powstawanie jest zależne od grupo-



wania się cząsteczek w pewien sposób prawidłowy. Otóż do zaczęcia się takiego grupowania potrzeba niekiedy cząsteczkom jak gdyby osobnego bodźca, którym być może wstrząśnienie płynu, albo wprowadzenie doń gotowego kryształu tejże samej materji, z której on się składa. Dlategoto płyny, całkowicie zabezpieczone od wstrząśnień i zetknięcia z ciałami stałymi, częstokroć ulegają zjawisku t. z. przechłodzenia, polegającemu na tem, że mogą być oziębione poniżej swego stopnia krzepnięcia, nieprzyjmując stanu stałego. W podobnym razie za wstrząśnieniem, a jeszcze pewniej za wrzuceniem kryształku, cała masa krzepnie w jednej chwili, a temperatura jej podnosi się do normalnego punktu krzepnięcia.

Cząsteczki płynów, leżące na samej ich powierzchni, doświadczają przyciągania tylko od cząsteczek głębiej leżących; że zaś przyciąganie to jest, jak wiemy, niezbyt znaczne, a ruchy, wykonywane przez cząsteczki płynów—dość rozległe, zdarza się przeto, że cząsteczki takowe odrywają się od masy płynu i uchodzą w przestrzeń. Zjawisko to nazywamy parowaniem płynu. Dla większości płynów odbywa się ono przy wszystkich temperaturach powyżej punktu topliwości i trwa dopóty, dopóki przestrzeń ponad płynem nie zostanie nasycona jego parą. Jeżeli płyn nie znajduje się w ograniczonej przestrzeni, to parowanie trwa dopóty, dopóki cała ilość płynu nie zamieni się na parę, czyli nie wyschnie. Wiele ciał okazuje zjawisko parowania i poniżej punktu krzepnięcia, czyli innemi słowy—parować mogą także i ciała stałe. Cząstki pary, mieszając się z powietrzem lub innym gazem, który znajduje się ponad parującym płynem, uzyskują właściwe warunkom ciśnienie cząstkowe (parcyjalne), zwiększające się w miarę wzrostu temperatury, wpływającego na szybkość parowania. Kiedy ciśnienie owo zrówna się z ciśnieniem warstwy gazu leżącego na powierzchni płynu,—wytwarzanie pary zaczyna się odbywać nie tylko na powierzchni, ale i w całej masie płynu. Płyn skutkiem tego przewraca się i pieni, a tę nową fazę zjawiska nazywamy wrzeniem. Przy danem ciśnieniu zewnętrznem (barometrycznem), każdy płyn ma pewną stałą dla siebie temperaturę, przy której ulega wrzeniu. Nazywamy ją punktem wrzenia. Mówiąc, że punkt wrzenia dla każdego płynu jest stały, powin-

niśmy zawsze pamiętać o zastrzeżeniu co do ciśnienia barometrycznego. Przy ciśnieniu normalnem (760 mm.) punkt wrzenia jest bardzo charakterystyczną własnością płynów i dla różnych ciał leży przy różnych temperaturach. Dwutlenek węgla wre przy  $-80^{\circ}\text{C}$ ., dwutlenek siarki—przy  $-11^{\circ}$ , eter etylowy—przy  $34^{\circ}$ , woda—przy  $100^{\circ}$ , rtęć—przy  $360^{\circ}$  i t. d.—Odwrotnem parowaniu jest zjawisko skraplania się par, czyli przejścia ze stanu skupienia lotnego do płynnego. Z tego, co powyżej powiedziano, domyślić się łatwo, że warunkiem skroplenia jest właściwe zbliżenie się cząsteczek.

Trzeci stan skupienia, lotny, obejmuje w sobie ciała, nazywane parami i gazami. Przed niedawnym czasem sądzono, że pewna liczba ciał lotnych (do której między innymi wciągano i powietrze) nie może przyjmować stanu skupienia płynnego; tym ciałom nadawano nazwę gazów trwałych, czyli gazów we właściwym znaczeniu słowa, pozostawiając nazwisko par, czyli gazów nietrwałych innym ciałom lotnym. Obecnie różnica ta upaść musiała, skoro się przekonano, że wszystkie ciała lotne mogą być skroplone i mamy zupełne prawo nazywania parą lub gazem bez różnicy wszelkich ciał, w których odległość dzieląca wzajemnie ich cząsteczki jest tak znaczna, że nie wywierają już one na siebie przyciągania, lecz przeciwnie, obdarzone ruchem prostoliniowym postępowym, starają się rozbiedz jaknajdalej. W praktyce wszakże najczęściej zachowuje się nazwę pary dla ciała, które już przy zwykłych warunkach fizycznych (ciśnienie 1 atmosfery i temp. kilkunastu stopni powyżej zera) może przyjąć płynny stan skupienia; nazwą zaś gazu oznacza się ciało lotne, skraplające się dopiero przy znaczniejszem ciśnieniu i obniżeniu temperatury. Dlategoto mówimy zwykle para wodna—nie gaz wodny, a np. dwutlenek węgla częściej mianujemy gazem niż parą.

Jeżeli ogrzewamy ciało stałe, to pewna część ciepła zostaje użyta nie na podwyższenie jego temperatury, lecz na wzmożenie ruchu cząsteczek. Dla obszerniejszych ruchów cząsteczki potrzebują większej przestrzeni i objętość ciała stałego się powiększa. Zjawisko to zwie się roszszerzalnością, a liczbę, która wyraża zmianę objętości, jakiej ulega jednostka miary sześciennój danego ciała przy zmianie temperatury o 1 stopień ter-



mometru Celsjusza, nazywamy współczynnikiem rozszerzalności sześciennój. Dla żelaza np. wielkość ta wyraża się przez liczbę 0,00003546, dla miedzi—przez 0,000057564, dla srebra—przez 0,000062478. Jak z tych przykładów widzimy, współczynnik rozszerzalności dla rozmaitych ciał stałych jest rozmaity i wogóle wyraża się przez liczby niewielkie. Dodać należy, że rozszerzalność ciał stałych jest nieprawidłowa w tem znaczeniu, że jej współczynniki zmieniają się przy różnych temperaturach.— Powyższe uwagi w całości stosują się do płynów, z tą jedynie różnicą, że współczynniki rozszerzalności tych ostatnich są w ogólności większe, aniżeli ciał stałych. — Gazy, przeciwnie, wszystkie rozszerzają się jednostajnie przy jednakowych zmianach temp., a współczynnik rozszerzalności wszystkich ciał lotnych i dla wszelkich zmian temperatury wyraża się przez jedną i tę samą liczbę 0,003665 czyli  $\frac{1}{273}$ . To ważne prawo dla gazów nosi nazwę prawa Gay—Lussaca. Do prawa Gay—Lussaca zwrócimy się później i wskażemy jakie to pierwszorzędnej wagi wnioski wyciąga z niego chemija.

Zmiany ciśnienia mechanicznego okazują także wpływ na objętość ciał. Wogóle pod wpływem wzrastającego ciśnienia objętość się zmniejsza, lecz dla ciał stałych i płynnych zmniejszenie to jest bardzo nieznaczne i przebieg jego dotychczas niezupełnie jeszcze zbadany. Co do gazów to zależność pomiędzy ich objętością a działającym na nie ciśnieniem daje się wyrazić w sposób bardzo prosty przez równie ważne, jak poprzednie, prawo Mariottea, że objętość każdego gazu jest odwrotnie proporcjonalna do działającego nań ciśnienia. W fizyce, przy szczegółowem badaniu wykazują, że prawo Mariottea jest tylko w przybliżeniu słuszne, w chemii jednakże można je uważać za ścisłe.

Z powyższego wyprowadzamy wniosek, że objętość ciał stałych możemy ze znacznem prawdopodobieństwem uważać za niezmienną; objętość płynów zmienia się nieznacznie pod wpływem ciśnienia i temperatury; nakoniec objętość gazów zależy w zupełności od ciśnienia i temperatury, czyli, że mówiąc o niej, przedewszystkiem uwzględnić musimy dwa te czynniki fizyczne.

Przejdziemy teraz do innéj ogólnej własności materji, to jest do jej ciężkości. Każdy rodzaj materji ulega przyciąga-

niu ziemi i spada na nią, jeżeli nie jest podparty, a w przeciwnym razie wywiera pewne ciśnienie na podporę. Wielkość tego ciśnienia czyli ciężar ciała zależny jest od masy ciała, to jest od ilości cząstek materji, zawartych w danej jego objętości, a określić ją możemy przez porównanie z pewnymi ilościami masy, przyjętymi za jednostki. Chemija, jako nauka ścisła, wszystkie swoje metody badania opiera na dokładnem poznaniu masy ciał, przyjmujących udział w zjawisku i stąd nieustannie zajmować się musi określaniem ciężaru czyli wazeniem. Wiemy z fizyki, że wazenie odbywa się zapomocą przyrządu zwanego wagami i że jednostki ciężaru są bardzo rozmaite. Chemija musi się posługiwać wagami najdokładniejszymi, jakie wogóle mogą być wyrobione, a za jednostkę ciężaru przyjmuje francuską jednostkę układu metrycznego, to jest gram. Kładąc na jednym talerzyku wagi pewną ilość materji, której ciężar pragniemy określić, a na drugim pewną ilość jednostek ciężaru z ich podziałami czyli ciężarków, aż dopóki nie zapanuje równowaga, określamy, ile razy badane ciało jest cięższe od jednostki ciężaru. Tym sposobem poznajemy to, co się nazywa ciężarem bezwzględnym badanego ciała. Określanie ciężaru bezwzględnego, jak zobaczymy później, jest niezmiernie ważne przy badaniach chemicznych i bywa dokonywane nieustannie, ale samo przez się nie rzuca weale światła na własności materji. Jeżeli mówimy, że pieniądz srebrny waży 20 gramów, nóż żelazny—150 gramów, a obrączka złota—35 gramów, to bynajmniej przez to nie dajemy pojęcia o objętości tych przedmiotów, a tem samem o ich masie. Co innego, jeżeli wymienione metale zostaną użyte w równych objętościach np. 1 centymetra sześciennego, waząc je bowiem, przekonamy się, że 1 ctm. sz. srebra waży 10,511 grm., takąż objętość żelaza—7,788 grm., a złota—19,361 grm., czyli, że masa złota jest prawie półtrzecia raza większa niż żelaza, prawie dwa razy większa niż srebra i t. d. przy równych objętościach. Łątwo spostrzedz, że jeżeli za miarę objętości użyjemy nie centymetra sześciennego, lecz jakiegokolwiek innéj jednostki, stosunki pomiędzy przytoczonemi liczbami pozostaną te same, ponieważ są to tylko liczby względne. Gdy jednak centymetr sześcienny wody dystylowanéj, mającéj + 4°C. waży właśnie 1



gram, to okazuje się dogodnym używanie objętości 1 ctm. sz. do podobnych porównań, ponieważ liczby, które wtedy otrzymujemy, wyrażają wprost ile razy dane ciało jest cięższe od wody. Należy wszakże pamiętać, że 1 ctm. sz. wody, mającej jakąkolwiek inną temperaturę nie waży już grama, ale mniej, gdyż 4°C. (jak to później będzie jeszcze wspomniane) jest temperaturą odpowiadającą najmniejszej objętości wody, a zatem największej jej gęstości. Ponieważ zaś ciała ze zmianami temperatury zmieniają swoje objętości, a z drugiej strony niezawsze można dokonywać oznaczenia przy temp. 4°C. i ponieważ nadto w praktyce najłatwiej nam posługiwać się metodą porównania ciężaru danego ciała z wodą, stąd wypada, że ściśle biorąc powinniśmy odróżniać gęstość ciała, rozumiejąc przez nią ciężar bezwzględny 1 ctm. sz., od ciężaru właściwego, który oznacza stosunek pomiędzy ciężarem danego ciała i równej objętości wody, mającej temperaturę badanego ciała.

Ciężar właściwy jest uważany za cechę bardzo ważną i często zachodzi potrzeba oznaczania go przy badaniu chemicznem. Pospolicie daje się pierwszeństwo metodzie piknometrycznej; niekiedy tylko, przy płynach, posługujemy się areometrem. Za jednostkę dla ciał stałych i płynnych przyjmujemy wodę.—Co do cięż. wł. ciał gazowych, to oznaczenie jego należy do zadań dość złożonych ze względu na zależność objętości tych ciał od ciśnienia i temperatury. Oprócz tego, z powodu małej gęstości gazów staramy się zwykle uniknąć ich bezpośredniego ważenia. Dla tejsze samėj przyczyny za jednostkę cięż. wł. ciał lotnych nie możemy używać wody, z którą porównanie dawałoby liczby bardzo małe, ułamkowe, \*) lecz wybrać musimy jeden z gazów; używamy w tym celu zupełnie czystego powietrza, albo, co jest z wielu względów daleko dogodniejsze — wodoru, najlżejszego ze wszystkich znanych ciał lotnych.

Opisanie sposobów praktycznych znajdowania ciężaru właściwego ciał stałych i płynnych przechodzi zakres niniejszego

---

\*) Tak np. c. wł. powietrza, które wcale nie jest najlżejszym gazem porównany z wodą, przyjętą za 1, wyraża się przez ułamek 0,00129.



wykładu; co do ciał lotnych to do ich c. wł. wrócimy jeszcze w innym miejscu.

Stan skupienia i jego zmiany zależne od temperatury, a cechujące się stałością swych punktów, z drugiej zaś strony ciężar właściwy, oto są najważniejsze własności, dające się wyrazić liczbami i najczęściej używane w chemii do scharakteryzowania ciała i odróżnienia go od innych. Ich oznaczenie pozwala nam wnioskować, czy badane ciało jest jednorodne, chemicznie czyste, jak mówią, czy też nie. Nadto przeprowadzanie z jednego stanu skupienia do drugiego daje nam możliwość wydzielenia z mieszaniny poszukiwanego ciała jednorodnego, czyli oczyszczenia go od przymieszek obcych, ponieważ rozmaite ciała z rozmaitą łatwością zmieniają stan skupienia.— Oprócz tych jednak własności materja cechuje się mnóstwem jeszcze innych, zależnych od rozmaitego zachowania się różnych jej rodzajów względem ciepła, magnetyzmu, elektryczności, światła i t. d. Z tych ostatnich — jedne nie mogą dotychczas być ujęte w wyrażenia liczbowe i przeto mają podrzędne znaczenie naukowe, chociaż częstokroć służyć mogą do powierzchniowego, przybliżonego odróżnienia jednych ciał od drugich. Tu należą np. przezroczystość, połysk, zabarwienie, działanie na nasz zmysł powonienia, smaku, dotyku i t. p. Inne znowu — jakkolwiek bardzo ważne i rzucające wielkie światło na samą materjają — są trudne do oznaczenia, tak dalece, że ich wykrywanie samo przez się jest przedmiotem od dzielnych studyjów fizycznych i nie może być przeto środkiem pomocniczym badania chemicznego. W tym szeregu własności wspomnimy ciepło właściwe, termoelektryczność, dija — i paramagnetyzm, przewodnictwo elektryczne, załamanie światła, wpływ na światło polaryzowane. Badania tych własności są dzisiaj na porządku dziennym i nauka chemii wiele od nich spodziewać się może, do rozstrzygnięcia wszakże zwykłych pytań, jakie sobie chemik zadaje, w najlepszym razie dostateczne jest przytoczenie ostatecznych ich wniosków.



I 20/2

Materyja ani na chwilę nie pozostaje w spoczynku, lecz doznaje nieustannych przemian. Przemiany te, zwane także zjawiskami, dzielimy na dwie wielkie grupy: fizycznych i chemicznych. Gdzież jest granica pomiędzy jednemi a drugimi?

Jeżeli weźmiemy drut z białego srebrzystego metalu, zwanego magnezem i położywszy na kowadle, uderzymy weń kilka razy młotkiem, to drut spłaszczy się, zmieni postać. Jeżeli w przestrzeni, pozbawionj powietrza, ogrzejemy go do  $500^{\circ}$  mniej więcej—stopi się, to jest zmieni stan skupienia na płynny; przy silniejszym jeszcze ogrzaniu, do  $1000^{\circ}$ , ze stanu płynnego przejdzie do lotnego. Zmiana formy, jakiej drut uległ pod młotkiem, nie wpływa jednak na zmianę materyi; zmiana stanu skupienia podobnież nie przeinacza materyi metalu. Przeciągając drut spłaszczony przez drutownicę, powracamy mu postać pierwotną; ochładzając metal stopiony, albo zamieniony na gaz, powracamy mu pierwotny stan skupienia. Gdybyśmy użył do tych przemian ilość magnezu jaknajściślej zważyli, mogliśmy się przekonać, że ciężar jego nie zmienia się ani przez spłaszczenie, ani przez zamianę na płyn lub parę. Poddajmy jednak drut magnezowy ogrzewaniu w przystępie powietrza—zobaczymy, że zapala się on i wydaje niezmiernie jasne białe światło. Cały użyty kawałek metalu spala się takim sposobem, pozostawiając rodzaj białego popiołu, w którym już napróżno szukalibyśmy własności magnezu. W rzeczy samj, jest to materyja ziemista, lekka i krucha, bez żadnych śladów nawet metalicznego połysku. Jeżeli przed zapaleniem drutu zważyliśmy go, a następnie otrzymany popiół również poddamy zważeniu, przekonamy się, że waga powiększyła się znacznie, gdy popiół



waży  $1\frac{2}{3}$  raza więcej od metalu. Zaszła więc tutaj widocznie jakaś przemiana bardzo głęboka i ważna i wpłynęła na wszystkie własności materji, która przyjęła zupełnie nowy pozór, inny ciężar właściwy, inaczej zachowuje się względem ciepła, światła i elektryczności, aniżeli przed ową przemianą. O głębokiem działaniu téj przemiany moglibyśmy się przekonać, próbując przywrócić popiołowi magnezowemu pierwotną postać metaliczną, ponieważ byłoby to zadaniem bardzo trudnem i skomplikowanem.

Postaramy się teraz wyciągnąć ogólniejsze wnioski z opisanych przykładów. Mechaniczne działanie młotka na drut magnezowy zmienia jedną tylko jego własność, to jest postać i to w sposób nieznaczny. Zmiana może być łatwo usunięta przez inne działanie również mechaniczne—przecignięcie metalu przez drutownicę—przy którem nakład pracy będzie taki sam, jak przy spłaszczeniu drutu. Fizyczne działanie ciepła powoduje również niegłęboką zmianę stanu skupienia — dość jest usunąć źródło ciepła, ażeby stopiony, albo zamieniony na parę metal stracił nabyty przez ogrzewanie luźniejszy stan skupienia i wrócił do pierwotnego. Ale podczas palenia się magnezu zmiany są zupełnie inne. Naprzód przytoczone powyżej zastrzeżenie, że zjawisko to musi odbywać się w powietrzu, wskazuje, iż powietrze bierze w niem jakiś udział. Przypuszczenie to zostaje potwierdzone przez przyrost wagi materji, który każe się domyślać, że z materją magnezu podczas zjawiska musiała się złączyć materja powietrza. Wreszcie trudność, z jaką mogą być usunięte następstwa téj przemiany dowodzi, że ona dotknęła materją aż do najostatniejszych jéj własności. Palenie się metalu było źródłem wielkiej ilości światła i ciepła, które powstały z przeobrażenia się ruchu cząsteczek materji, a więc ruch cząsteczek popiołu musi być inny, niż ruch cząsteczek magnezu i powietrza, które brały udział w zjawisku.

Palenie się magnezu jest przemianą chemiczną i na podstawie jego szczegółów możemy scharakteryzować istotę zjawiska chemicznego, jak następuje: W naszym przykładzie z dwu rozmaitych materj, magnezu i powietrza, utworzyła się jedna materja do pierwotnych zupełnie niepodobna; w innych razach materja użyta do doświadczenia, skutkiem zmiany chemicznój



rospada się na dwa lub więcej nowych rodzajów materji, niepodobnych do pierwotnie użytej ani też jedna do drugiej; w każdym razie cechą zjawiska chemicznego jest wielorakość biorących w niem udział rodzajów materji. Zmiana ciężaru, którą zauważyliśmy w naszym przykładzie, jest prostem następstwem tego, że do magnezu przyłączyła się jakaś część powietrza; w wypadku, kiedy użyte ciało jednorodne, skutkiem przemiany chemicznej, rospada się na pewną liczbę ciał nowych, każde z tych ostatnich waży mniej od pierwotnego; we wszystkich jednakże razach z ciężarów ciał poddanych przemianie chemicznej tworzy się równanie, w którym strona wyrażająca sumę ciężarów przed zjawiskiem i strona wyrażająca sumę ciężarów po zjawisku są jaknajściślej sobie równe. Z magnezu i powietrza utworzył się popiół, którego ciężar jest ściśle równy sumie ciężarów użytego magnezu i powietrza. Zupełnie co innego rozumieć mamy o innych własnościach: Z metalicznego, błyszczącego, ciągłego, łatwo topliwego magnezu i gazowego, przezroczystego powietrza powstaje popiół bez połysku, kruchy, nietopliwy a tembardziej nielotny, w którym nietylko nie odnajdujemy własności pierwotnych ciał, lecz nawet widzimy wyraźnie, że własności popiołu nie są ani sumą ani żadną inną kombinacją własności magnezu i powietrza. Nakoniec podczas każdego zjawiska chemicznego wydziela się lub zostaje pochłonięta pewna ilość ciepła (a także elektryczności i niekiedy światła), co przypisujemy przeobrażeniom ruchu cząsteczek.

Nakoniec ważną cechą zjawiska chemicznego stanowi odległość, w jakiej jedna materja może działać chemicznie na drugą. Ciężenie rozpościera się od jednej bryły niebieskiej do drugiej aż do krańców wszechświata. Ciepło słońca, światło miliony razy odleglejszych gwiazd, dochodzą do ziemi. Indukcyjna elektryczna i przyciąganie magnetyczne działają na znaczne odległości. Wpływ zaś chemiczny jednej materji na drugą zaczyna się dopiero przy odległościach nieskończenie małych pomiędzy niemi, przy bezpośredniem — jak nazywają — zetknięciu. Siła więc, powodująca zjawiska chemiczne, jest w tym ostatnim względzie podobna np. do spójności, jest siłą międzycząsteczkową. Żelazo rdzewieje w powietrzu skutkiem zjawiska, podobnego do palenia się magnezu, tylko odbywającego się po-

wolniej. Dość jednak przegrodzić cząsteczki powietrza od żelaza najcieńszą warstewką lakieru, ażeby zapobiedz stanowczo zjawisku chemicznemu.

Wszystkie zjawiska chemiczne dają się podciągnąć pod jeden z czterech następujących typów:

1. Połączenie. Z dwu rozmaitych ciał, odznaczających się danemi własnościami, powstaje jedno ciało nowe z własnościami nowemi. Magnez i pewna część składowa powietrza dają popiół magnezowy; wapno palone i woda dają wapno gaszone; rtęć i siarka dają cynober; sod i chlor dają sól kuchenną.

2. Rozkład. Z jednego ciała z danemi własnościami pod wpływem silnych czynników fizycznych powstają dwa lub więcej nowe ciała z nowemi własnościami. Kreda przez silne ogrzewanie rozkłada się na wapno palone i dwutlenek węgla; czerwony, proszkowaty, tlenek rtęci przez ogrzewanie rozkłada się na metaliczną, płynną rtęć i na gazowy tlen; woda pod działaniem prądu elektrycznego rozkłada się na dwa gazy, tlen i wodór.

3. Podstawienie czyli zastąpienie i wzajemna wymiana. Na ciało, które samo utworzyło się przez połączenie np. A z B, działa chemicznie inne ciało np. C. Następuje połączenie ciała C z A czyli podstawienie C zamiast B a część nieulegająca połączeniu zostanie wydzielona według wzoru:  $AB + C = AC + B$ . Na ciało złożone z A i B działa chemicznie inne ciało utworzone z C i D. Następuje połączenie ciała C z A i ciała D z B według wzoru:  $AB + CD = AC + BD$ , a więc części składowe jakoby zamieniają wzajemnie swoje miejsca. Chlorowodor (AB) tworzy się przez połączenie chloru (A) z wodorem (B) — przez działanie nań sodu (C) otrzymujemy sól kuchenną (AC) i wodór (B). Tlenek potasu jest utworzony z potasu (A) i tlenu (B) — przez działanie nań jodowodoru, utworzonego z jodu (C) i wodorem (D) otrzymujemy jodek potasu (AC) i wodę (BD).

4. Skutkiem działania czynników fizycznych następuje zmiana w układzie cząsteczek materji, powodująca zmianę własności. Białko jaja płynne, przezroczyste i rozpuszczalne w wodzie przez ogrzanie zmienia się w ciało stałe nieprzezroczyste i nierozpuszczalne, tlen, gaz beźwonny, którym oddychamy



gdyż znajduje się w powietrzu, pod działaniem wyładowań elektrycznych przechodzi w ozon, gaz trujący z ostrym zapachem. Czwarty ten typ zjawisk chemicznych mieści w sobie szczególne przemiany, których badanie stoi na granicy pomiędzy dziedziną fizyki a chemii i które poznamy nieco bliżej w następstwie pod nazwami zjawisk alotropii, polimeryi, metameryi i izomeryi.

Musimy teraz zająć się podziałem ciał jednorodnych na pewne grupy zależnie od tego, o ile mogą one brać udział w zjawiskach, których typy wyliczyliśmy powyżej, a w szczególności w zjawiskach należących do drugiego typu. Kiedy ogrzewamy tlenik rtęci ciepłem około czterechset stopni, to następuje rozkład téj materyi na rtęć i tlen; kiedy wystawiamy na działanie światła słonecznego jodek srebra, to rozkłada się on na jod i srebro; kiedy poddajemy sól kuchenną działaniu prądu elektrycznego, to ona rospada się na chlor i sod. Zatem ciepło w pierwszym razie, światło słoneczne w drugim, a elektryczność w trzecim rozłożyły pewne ciała jednorodne na szereg innych, nowych dla nas ciał jednorodnych. Woda rozkłada się przez działanie silnego ciepła (około 2000°) na tlen i wodór; tegoż samego rozkładu dokonywa na wodzie prąd elektryczny, jeżeli wodę zetkniemy z metalem potasem, to on podstawia się na miejsce wodoru, łącząc się z tlenem i wydzielając wodór; jeżeli w wodzie rozpuścimy brom, to on podstawia się na miejsce tlenu. Mamy tu szereg nowych ciał jednorodnych: rtęć, tlen, jod, srebro, chlor, sod i wodór, otrzymanych rozmaitemi sposobami przez rozkład innych ciał jednorodnych, albo przez podstawienie — weźmy którekolwiek z nich i spróbujmy poddawać je wzmiankowanym powyżej czynnikom, wzmagając, kombinując na wszelkie sposoby i urozmaicając ich działanie, oraz wprowadzając wszystkie inne czynniki, jakimi nauka rozporządzać może obecnie. Przekonamy się, że ani rtęć, ani tlen, jod i t. d. nie ulegają rozkładowi, to jest nie wydają z siebie w żadnych okolicznościach nowych rodzajów materyi. Powiadamy, że tlenik rtęci mógł się rozpaść na tlen i rtęć, gdyż był z nich utworzony drogą połączenia, podobnież jodek srebra mógł się rozpaść na jod i srebro, ponieważ był złożony z tych ciał i t. p. Orzeczenie to możemy poprzeć dowodem do-



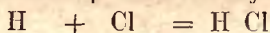
świadczałnym znając sposoby otrzymania tlennikn rtęci z rtęci i tlenu, jodku srebra ze srebra i jodu, soli kuchennej z sodu i chloru i t. d. Ale rtęć, tlen, jod, srebro, chlor i t. d. nie mogą rozpaść się na żadne ciała nowe, gdyż składają się z jednej tylko, pojedynczej materji, a ujemne wypadki badania przekonują nas, że ciał tych nie można otrzymać drogą połączenia z żadnych ciał innych. Nazywamy przeto rtęć, tlen, jod, srebro, chlor, sod i wodór ciałami niezłożonemi, czyli pierwiastkami a tlennik rtęci, jodek srebra, sól kuchenna i woda otrzymują nazwę ciał złożonych czyli związków.

Tak więc wszystkie ciało jednorodne możemy podzielić na pierwiastki i związki. Drugie powstają przez połączenie pierwszych, pierwsze przez rozkład drugich. Definicja, że związek powstaje z połączenia się pierwiastków bynajmniej nie upoważnia nas do wniosku, że w związku znajdują się pierwiastki w stanie gotowym ze wszystkimi swemi własnościami. Sól kuchenna jest najzwyczajszą przyprawą naszych pokarmów, tymczasem z pierwiastków ją składających sól byłby dla nas równie śmiertelną trucizną jak i chlor skutkiem gryzącego działania obu tych ciał na tkanki organizmu. Zresztą sól kuchenna jest białą krystaliczną materją, rozpuszczalną, jak wiadomo, w wodzie, gdy sod jest metalem, z barwy i połysku podobnym do srebra, który wodę gwałtownie rozkłada, a chlor jest ciężkim gazem o żółtozielonej barwie i ostrym duszącym zapachu. Wyrażenie „dany związek składa się z takich a takich pierwiastków“ powinno być brane w tem znaczeniu, że każdy związek przy pewnych okolicznościach rozpada się na pierwiastki, oraz—że te ostatnie przez wzajemne działanie na siebie dają początek związkowi.

Pojęcie pierwiastku jest zależne od fazy rozwoju chemii. Wiele ciał, o których dzisiaj wiemy, że są związkami, przed niedawnym stosunkowo czasem uchodziło za pierwiastki. Tak np. soda gryząca do 1807 r. była uważana za pierwiastek, aż dopiero Davy rozłożył ją na sod, tlen i wodór. Liczba pierwiastków zmienia się więc w miarę doskonalenia się środków badania chemicznego i nierzadko spotkać się można z przypuszczeniem, że wiele dzisiejszych pierwiastków, może nawet i wszystkie, dadzą się w przyszłości rozłożyć na rodzaje materji jesz-

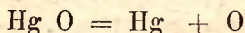
cze prostsze od siebie, gdyż bardzo możliwą jest rzeczą, że w przyszłości zostaną poznane sposoby badania, o których dziś jeszcze nie wiemy. Dotychczas oparło się rozkładowi około 70 ciał, chemija dzisiejsza uznaje przeto około 70 ciał prostych czyli pierwiastków.

Każdy pierwiastek oprócz nazwy otrzymuje odpowiadający sobie symbol czyli znak chemiczny. W przyszłości nauczymy się cenić wysokie znaczenie i wartość praktyczną tych symbolów, tymczasem zaś powiemy o nich tylko, że są skröceniami łacińskiej nazwy pierwiastku. Dla pierwiastków, które przytoczyliśmy powyżej w formie przykładów, mamy następujące symbole: rtęć—Hg (hydrargyrum), tlen O (oxygenium), jod—J (jod), srebro—Ag (argentum), chlor—Cl (chlor), sod—Na (natrium), wodor—H (hydrogenium). Ze znaków pierwiastków tworzą się znaki związków, zwane ich wzorami czyli formułami, np. Hg O oznacza związek rtęci z tlenem t. j. tlenik rtęci, Ag J—jodek srebra, Cl Na—sól kuchenna, H Cl—chlorowodor i t. p. Przy tworzeniu jednak tych formuł trzeba pamiętać o wielu prawach którym podlega powstawanie związków chemicznych i które poznamy dopiero później. Nakoniec, zawsze z uwzględnieniem wspomnianych praw, przez odpowiednie ustawienie znaków i wzorów umiemy wyrazić każde zjawisko chemiczne. Tak np. tworzenie się chlorowodoru przedstawiamy w taki sposób:



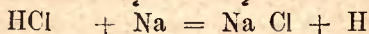
wodór + chlor = chlorowódór;

lewa strona tego wyrażenia przedstawia nam materiją przed zjawiskiem, prawa zaś—po zjawisku. Obie te strony są sobie równe co do ciężaru materji biorącój udział w zjawisku, dlatego łączymy je znakiem równości i wyrażeniu nadajemy nazwę równania. Równanie:



tlenik rtęci = rtęć + tlen,

wyraża rozkład tleniku rtęci na rtęć i tlen. Równanie:



chlorowódór + sod = sól kuchenna + wodór,

wyraża podstawienie sodu za wodór w chlorowodorze, przyczem tworzy się sól kuchenna i wodór.



Mając ciągle w pamięci powyżej zebrane wiadomości wstępne, możemy teraz przystąpić do szczegółowego zapoznania się z ważniejszymi ciałami opisywanemi w chemii. W miarę gromadzenia się materiału będziemy mogli także zapoznawać się stopniowo z poglądami i prawami chemii, aż wreszcie zadanie tej nauki samo przez się stanie się dla nas widoczne na tle poznanych szczegółów. Zanim jednak do tego przystąpimy, obeznajmy się z nazwiskami i znakami ciał uważanych za pierwiastki. Tabliczka niżej podana zawiera je w porządku alfabetycznym, nawiasy obejmują nazwy łacińskie, od których są utworzone znaki, a kursywa wskazuje pierwiastki niezupełnie dobrze dotychczas zbadane.

Lista alfabetyczna pierwiastków:

Antymon (stibium) . . . . .	Sb	<i>Holmium</i> . . . . .	<i>Ho</i>
Arsen . . . . .	As	Ind . . . . .	In
Azot (nitrogenium) . . . . .	N	Iryd . . . . .	Ir
Baryt . . . . .	Ba	Iterb . . . . .	Yb
Beryl . . . . .	Be	Itr . . . . .	Y
Bizmut . . . . .	Bi	Jod . . . . .	J
Bor . . . . .	B	Kadm . . . . .	Cd
Brom . . . . .	Br	Kobalt . . . . .	Co
Cer . . . . .	Ce	Krzem (silicium) . . . . .	Si
Ces . . . . .	Cs	Lantan . . . . .	La
Chlor . . . . .	Cl	<i>Lavoisium</i> . . . . .	<i>Lv</i>
Chrom . . . . .	Cr	Lityn . . . . .	Li
Cyna (stannum) . . . . .	Sn	Magnez . . . . .	Mg
Cynk (zincum) . . . . .	Zn	Mangan . . . . .	Mn
Cyrkon (zirconium) . . . . .	Zr	Miedź (cuprum) . . . . .	Cu
<i>Davium</i> . . . . .	<i>Dv</i>	Molibden . . . . .	Mo
<i>Decipium</i> . . . . .	<i>Dp</i>	Nikiel . . . . .	Ni
Dydym . . . . .	Di	Niob . . . . .	Nb
Erb . . . . .	Er	<i>Norvegum</i> . . . . .	<i>Nv</i>
Fluor . . . . .	Fl	Ołów (plumbum) . . . . .	Pb
Fosfor (phosphorus) . . . . .	Ph	Osm . . . . .	Os
Gal . . . . .	Ga	Palad . . . . .	Pd
Glin (aluminium) . . . . .	Al	<i>Philippium</i> . . . . .	<i>Pp</i>



Platyna . . . . .	Pt	Terb . . . . .	Tb
Potas (kalium) . . . . .	K	<i>Thulium</i> . . . . .	<i>Tm</i>
Rod . . . . .	Rh	Tlen (oxygenium) . . . . .	O
Rteć (hydrargyrum) . . . . .	Hg	Tor . . . . .	Th
Rubid . . . . .	Rb	Tytan . . . . .	Ti
Ruten . . . . .	Ru	Uran . . . . .	U
<i>Scandium</i> . . . . .	<i>Sc</i>	Wanad. . . . .	V
Selen . . . . .	Se	Wapień (calcium) . . . . .	Ca
Siarka (sulphur) . . . . .	S	Węgiel (carbo) . . . . .	C
Sod (natrium) . . . . .	Na	Wolfram . . . . .	W
Srebro (argentum) . . . . .	Ag	Wodór (hydrogenium) . . . . .	H
Stront . . . . .	Sr	<i>Yttrium-α</i> . . . . .	<i>Y-α</i>
Tal . . . . .	Tl	Złoto (aurum) . . . . .	Au
Tantal . . . . .	Ta	Żelazo (ferrum) . . . . .	Fe
Telur . . . . .	Te		

---

## W o d ó r.

W przyrodzie ziemskiej wodór rzadko się znajduje w stanie pierwiastku: Zawierają go w sobie w małej ilości gazy wydzielające się z wulkanów, a także gazy powstające przy niektórych rozkładach ciał organicznych t. j. roślinnych i zwierzęcych; znajduje się także w mieszaninie gazów, wydzielających się w amerykańskich źródłach nafty. We wszystkich tych razach występuje on jednak w ilościach tak małych i pomieszany z tyloma innymi gazami, że zebranie go i oczyszczenie byłoby bardzo trudne. Chcąc się z nim bliżej zapoznać, musimy poszukać sposobu otrzymania go w większej ilości i w stanie czystym. Zadanie to nie jest trudne, ponieważ związki wodoru są niezmiernie pospolite i obficie rozpowszechnione w naturze. Tak w królestwie kopalnem spotykamy się z wieloma ciałami które w swym składzie mają wodór: najważniejszym z nich a zarazem najpospolitszym jest woda; ciała roślin i zwierząt również składają się z rozmaitych związków, zawierających w sobie wodór. Zważywszy, jak olbrzymie ilości wody znajdują się na ziemi i jak wielkie znaczenie ma ona w przyrodzie, a z drugiej strony—że związki wodoru wchodzą do składu ciał roślinnych i zwierzęcych, a więc i ciała naszego, przyznać musimy, iż związki wodoru muszą należeć do najważniejszych rodzajów materii na ziemi. Mając raz w ręku jakikolwiek związek wodoru, możemy z łatwością wydzielić z niego pierwiastek albo zapomocą rozkładu, albo zapomocą podstawienia zań innego pierwiastku.

Woda należy do związków, jak nazywają trwałych, to jest niełatwo się rozkłada. Jednakże i ona nie może oprzeć się działaniu tak potężnych czynników jak wysoka temperatu-



ra i prąd elektryczny. Rozkład wody przez ciepło odbywa się wśród szczególnych okoliczności, które musimy poznać nieco bliżej. Para wodna, ogrzana do  $900^{\circ}$  zaczyna się rozkładać na tlen i wodór, lecz ponieważ dwa te gazy w téjże saméj temperaturze napowrót łączą się z sobą, rozkład przeto jest jak gdyby zamaskowany przez odwrotne zjawisko [tworzenia się pary wodnéj]. W miarę jednak, jak temperatura wzrasta, łączenie się wodoru z tlenem staje się coraz bardziej utrudnionem, aż nakoniec w cieple  $2500^{\circ}$  rozkład jest zupełny cała ilość użytéj wody rozpada się na pierwiastki tlen i wodór, ponieważ te ostatnie już w tak wysokiéj temp. łączyć się z sobą nie mogą. Zjawisko to jest podwójnie ważne: raz jako dowód (jakich późniéj poznamy bardzo wiele), że ciepło, do pewnych granic posunięte, sprzyja łączeniu się ciał, a nawet w wielu razach jest jego niezbędnym warunkiem, gdy poza temi granicami działa przeciwnie, to jest wywołuje rozkłady; powtóre, na zjawisku rozłożenia wody przez ciepło widzimy przykład ciekawego i ważnego procesu, zwanego dysocjacyją. Dysocjacyja jest to rozkład związku, wywołany przez działanie ciepła, zaczynający się przy pewnéj temperaturze, stosunkowo nizkiéj i wzmagający się w miarę wzrostu temperatury; dysocjacyi w jéj temperaturach niższych, początkowych, towarzyszy odwrotne zjawisko łączenia się dysocjujących pierwiastków; dysocjacya ma pewną granicę, pewne maximum temperatury, przy którem już dysocjujące pierwiastki łączyć się z sobą nie mogą i wtedy jest ona zupełna. Bardzo wielka liczba ciał złożonych, ulegać może dysocjacyi, lecz temperatury tego zjawiska dla różnych ciał są różne. Woda dysocjuje przy temp. wysokiéj i na tem opiera się pojęcie o jéj znacznej trwałości.—Teoretycznie dysocjacyja wody daje nam możność otrzymania wodoru, lecz w praktyce tą drogą niełatwo zdobyć większe ilości tego pierwiastku; musimy przeto szukać innych sposobów rozkładu.

Względem prądu elektrycznego woda zachowuje się jako zły przewodnik, a chcąc wzmocnić cokolwiek jej przewodnictwo musimy pomięszać ją z ciałami obcemi, np. z jaką solą, albo kwasem; najczęściej mięszają wodę z kwasem siarczanym. Jeżeli w podobnej mięszaninie zanurzymy elektrody stosu dość silnego (złożonego z 4 do 6 ogniw Bunsena), to spostrzeżemy



na nich wytwarzanie się pęcherzyków gazowych. Używając przyrządu zwanego woltametrem (fig. 2) w którym każdy elek-

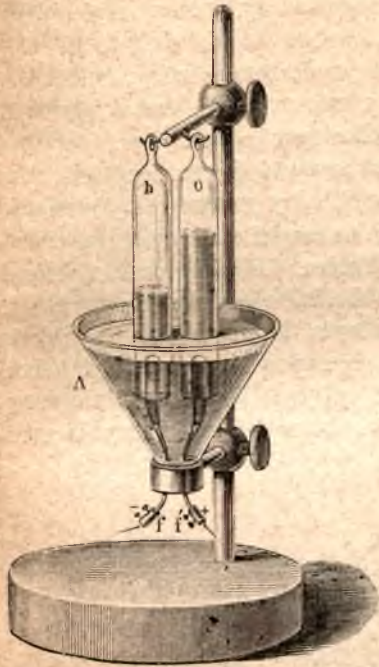


Fig. 2.

brany przy elektrodzie odjemnym jest wodorem.

Oba powyższe rozkłady są bardzo ważne teoretycznie, ale nie dają sposobu otrzymania wodoru w większych ilościach. Musimy więc poszukać zjawiska, przy którym wodór wydzielalby się z wody skutkiem podstawienia. Mając na uwadze, że woda składa się z wodoru i tlenu, oraz że ten ostatni pierwiastek łatwo wstępuje w związki z wieloma innymi pierwiastkami a szczególnie z metalami, zapoznajmy się teraz z działaniem metali na wodę.

W praktyce chemicznej często spotykamy się z metalem białym i miękkim, który nosi nazwę potasu. Świeża jego powierzchnia błyszczy jak srebro, ale nadzwyczaj szybko staje się matową, ponieważ potas rdzewieje w powietrzu w mgnieniu oka. To rdzewienie, jak wogóle rdzewienie wszystkich metali, zależy od łączenia się potasu z tlenem powietrza. Ponieważ

trod znajduje się wewnątrz osobnego dzwonka szklanego, możemy oddzielnie zbierać gazy wydzielające się na każdym z nich. Powtarzając opisane doświadczenie, przekonujemy się że przy elektrodzie odjemnym zbiera się ciało gazowe, niemające barwy, zapachu, ani smaku i zapalające się za zbliżeniem płomienia, przy elektrodzie zaś dodatnim zbiera się gaz podobny z zewnętrznych własności do pierwszego, ale niepalny. Objętości tych gazów wcale nie są równe, przeciwnie przy elektrodzie odjemnym zbiera się zawsze dwa razy większa objętość gazu, aniżeli przy dodatnim. Zapamiętajmy, że zjawisko zawsze odbywa się w opisany sposób i że gaz ze-

potas rdzewieje nader prędko, wnosimy więc, że z tlenem łączy się łatwo, ponieważ zaś woda zawiera w sobie tlen, jesteśmy więc upoważnieni do probowania czy potas nie mógłby zrdzewieć kosztem tlenu, wchodzącego do składu wody. — Jeżeli kawałek potasu rzucimy na powierzchnię wody, spostrzeżemy zjawisko w wysokim stopniu uderzające — metal pływa po wodzie, paląc się pięknym fioletowym płomieniem; w chwili kiedy palenie się kończy, można zauważyć, że z potasu pozostała kulka jakiejś białej materyi, rdzy potasowej, która podskakuje i z trzaskiem rozpada na części, rozbryzgując wodę i rozpuszczając się w niej na koniec. Doświadczenie, któreśmy wykonali, nie pozwala nam zbadać zjawiska, ponieważ wiemy już, że wodór jest gazem palnym i domyślamy się przeto, że w doświadczeniu tem spalił się zapewne. Zmieńmy warunki doświadczenia w sposób następujący: Woda napelnia dzwonek szklany (fig. 3) ustawiony w obszerniejszem naczyniu z wo-

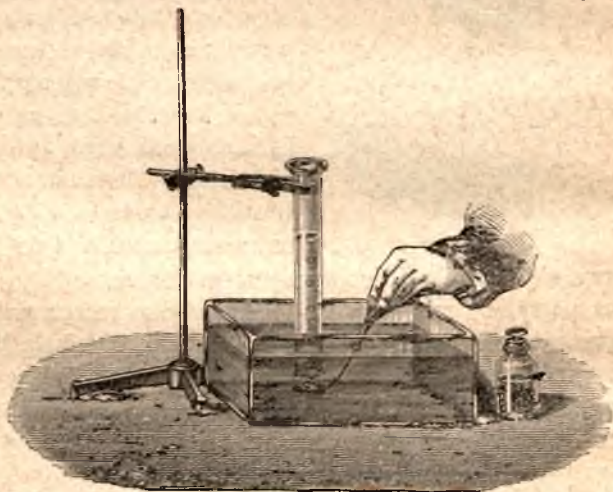


Fig. 3

dą, w wannie, dnem do góry; zapomocą zgiętych szczypeczyków szybko wprowadzamy kawałek potasu pod dzwonek: odbywa się burzliwe zjawisko wydzielania gazu, ale płomienia niema. Po krótkiej chwili dzwonek napelnia się gazem, w którym po braku barwy zapachu i woni, oraz po łatwej zapalności możemy rozpoznać wodór.



Jakkolwiek potas jest doskonałym środkiem, zastępującym wodór w wodzie, to jednak użyciu tego metalu na większą skalę stają na przeszkodzie dwie okoliczności: 1) zjawisko odbywa się nazbyt gwałtownie i nawet czasem jest niebezpieczne, 2) potas ma w handlu cenę dosyć wysoką. Umiarkowańsze działanie na wodę okazuje inny metal podobny do potasu, sod, lecz i jego cena jest zawysoka. Z metali zaś pospolitych żaden, jak nam z codziennéj obserwacyi wiadomo, nie wywiera chemicznego działania na wodę.—Obserwacyja codzienna wskazuje nam jednak tylko, jak zachowują się metale względem wody przy temperaturze zwyczajnéj, albo mało podniesionéj, podczas, gdy doświadczenie chemiczne przekonywa, że w temperaturze dostatecznie wysokiéj wiele metali może rdzewieć przy zetknięciu się z parą wodną, skutkiem podstawiania się za wodór. Tak między innymi działa żelazo. Jeżeli przeto napelnimy rurkę porcelanową opiłkami żelaznymi i, po ogrzaniu jéj do czerwoności, będziemy przez nią prowadzić parę wodną (fig. 4)

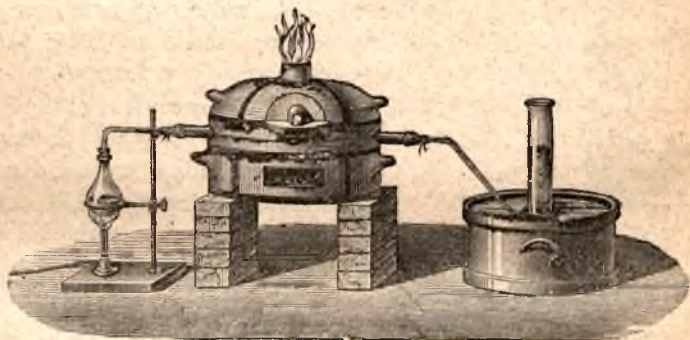


Fig. 4.

to z drugiego końca rurki wydzielać się będzie wodór, a opiłki żelazne zamienią się na rdzę. Ażeby wodór zebrać, do końca rurki porcelanowej przystosowuje się cieńsza rurka szklana w odpowiedni sposób zgięta i uchodząca pod dzwonek napełnionym wodą.

Znacznie łatwiej niż woda wydzielają wodór rozmaite inne jego związki. Tak np. jednym ze sposobów przygotowania tego pierwiastku w stanie czystym jest ogrzewanie mieszaniny złożonéj z mrówczanu potasu z wodanem potasu. Mrówczan

potasu jest związkim węgla, tlenu, wodoru i potasu, a woda potasu — związkim tlenu, wodoru i potasu. Przez ogrzanie wytwarza się z mieszaniny węglan potasu (potas, tlen i węgiel), a cała ilość wodoru zostaje wydzielona. Nakoniec, jako metodę najchętniej używaną w pracowniach, wymieniamy podstawienie wodoru zapomocą rozmaitych metali nie w wodzie, lecz w związkach wodoru zwanych kwasami. Zjawisko to odbywa się przy zwykłej temperaturze, a materyjały są łatwo dostępne i bez trudu mogą być przygotowane w stanie zupełnie czystym. Używają kwasu siarczanego rozpuszczonego w wodzie albo chlorowodorowego (solnego) z metali zaś — żelaza albo cynku.

Do otrzymywania wodoru zapomocą ostatniego sposobu doskonale służy przyrząd Kippa (fig. 5); składa się on z części



(Fig. 5)

dolnej *dab*, której kontur ma postać ósemki, oraz z górnej, będącej rozdzielaczem lejka z długą rurką, (c) dochodzącą aż prawie do dna części dolnej. W rozdęciu stanowiącem górną połowę ósemki znajduje się otwór zaopatrzony w kran (e); tę część właśnie napełniamy kawałkami cynku lub żelaza, a przez lejek wlewamy mieszaninę kwasu z wodą. Płyn zajmuje naprzód całe najniższe rozdęcie, poczem wznosi się do środkowego. Skoro tylko zetknął się z metalem, natychmiast zaczyna się wydzielanie wodoru, który uchodzi przez kranik i opłókuje w naczynku *a*. Kiedy chcemy przer-

wać wytwarzanie wodoru potrzebujemy tylko zamknąć kran — przez chwilę wytwarzanie się gazu trwa jeszcze, lecz ponieważ on ujęt z wnętrza przyrządu nie może, wywiera przeto ciśnienie, skutkiem którego płyn z części dolnej podnosi się do lejka, a metal od zetknięcia się z nim zostaje uwolniony.

Kiedyśmy raz już otrzymaliśmy wódór, musimy zająć się poznaniem jego własności. Wiemy już, że jest on gazem z wielu względów podobnym do powietrza, przynajmniej powiercho-



wnie, ponieważ, równie jak i to ostatnie jest pozbawiony barwy, smaku i woni. Ale odróżnić go od powietrza bardzo łatwo, gdyż jest palny.—Zebrawszy pewną ilość wodoru w dzwonku szklanym, wydobywamy go z wody, odwracamy otworem do góry i natychmiast zbliżamy do płomienia, lampki lub świecy. Wodór zapala się bardzo mało świecącym płomieniem i, jeżeli był czysty, spala się spokojnie do ostatka. Gdybyśmy kran przyrządu Kippa połączyli z cienką rurką szklaną, albo lepiej platynową i u wylotu tej ostatniej zapalili uchodzący strumień gazu, to łatwiej byłoby nam zbadać niektóre własności płomienia wodoru. Naprzód więc moglibyśmy się przekonać, że wodór palić się może tylko wtedy, gdy płomień jest otoczony ze wszystkich stron powietrzem, a to zapomocą następującego prostego doświadczenia: rurkę z płomieniem umieszczamy w dużej flaszy z odbitem dnem, która rzecz prosta jest cała wypełniona powietrzem; następnie do flaszy tej wprowadzamy inny jaki gaz, np. dwutlenek węgla i widzimy, że jak tylko ten ostatni napelnił flaszę, płomień wodoru gaśnie. Powietrze więc jest niezbędnym warunkiem palenia się wodoru, a jak przekonamy się później, zjawisko to jest łączeniem się tego pierwiastku z pewną częścią powietrza, a mianowicie z tlenem. — Dalej moglibyśmy zobaczyć, że płomień wodoru jest gorętszy, aniżeli spirytusu albo gazu oświetlającego, bo kiedy w tych drut srebrny rozpała się tylko, w płomieniu wodoru topi się bardzo prędko.

Jakkolwiek sam palny, wodór nie podtrzymuje palenia się ciał innych. Świeczka zapalona, po wprowadzeniu do naczynia z wodorem, natychmiast gaśnie.

Wodór jest ciałem bardzo lekkim, a skutkiem tego z naczyń otwartych i zwróconych otworem ku górze bardzo prędko zostaje wyrugowany przez cięższe od siebie powietrze. Dzieje się wtedy to samo, co nastąpiłoby, gdybyśmy flaszkę z oliwą zanurzyli pod wodą—oliwa jako lżejsza spłynęłaby na powierzchnię, a jej miejsce zajęłaby woda. Chcąc dłużej utrzymać wodór w naczyniu, musimy postąpić wbrew zwykłemu porządkowi rzeczy, to jest odwrócić naczynie dnem do góry.—Lekkość wodoru może być w przekonywający sposób okazana zapomocą następującego doświadczenia: Talerzyk czułej wagi usuwamy i zastępujemy go dużą a cienką szklanką (zlewką),

umocowaną na druciku dnem do góry; na drugi talerzyk kładziemy ciężarki aż do ustalenia zupełnej równowagi; w tej chwili zlewka jest widocznie napelniona jeszcze powietrzem, lecz skoro pod nią doprowadzimy rurkę, dostarczającą wodór z przyrządu Kippa, to gaz ten wypchnie powietrze i napelni zlewkę; wtedy ramię wagi, do którego zlewka (z wodorem) jest przyczepiona, wyraźnie uniesie się do góry. W prostszy jeszcze sposób o lekkości wodoru można się przekonać, wydymając tym gazem bańki mydlane, które szybko unoszą się do góry.— Litr (1000 c. s.) wodoru zważony w Paryżu (przez Regnaulta) przy temp. 0° i ciśnieniu 760 m m. ważył 0,089578 grama; że zaś w tych samych warunkach litr powietrza zupełnie (suchego i czystego) waży 1,293187 gr., jest przeto wodór lżejszy od powietrza prawie 14<sup>1</sup>/<sub>2</sub> raza.

W związku z lekkością znajduje się jeszcze jedna ciekawa własność wodoru, mianowicie zdolność do przechodzenia przez najmniejsze otwory. Wogóle ciała lotne mogą przenikać (dyfundować) przez rozmaite materyje porowate, ale szybkość z jaką podobna dyfuzja się odbywa dla różnych ciał lotnych jest różna. Ściśle biorąc, szybkość dyfuzji gazów jest odwrotnie proporcjonalna do pierwiastków kwadratowych z liczb, wyrażających ich ciężary właściwe. Wodór, jako najlżejszy ze wszystkich ciał lotnych, przenika tak łatwo, że umieszczając przed otworem rurki, z której wypływa kartkę papieru — po drugiej jej stronie możemy gaz zapalić, tak, jakby na swój drodze żadnej nie spotykał przeszkody. Z powodu tej własności wodór nadzwyczaj łatwo uchodzi z naczyń, w których go przechowujemy i wcale nie może być zbierany np. w workach kauczukowych, którymi niekiedy się posługują dla przechowywania niektórych innych gazów.

Aż do niedawnych czasów uważano wodór za gaz trwały to jest niedający się doprowadzić do stanu płynnego. Dopiero w ostatnich dniach 1877 r. wodór został skroplony wspólnie przez dwu uczonych, pp. Picteta i Cailleteta którzy pracowali niezależnie od siebie. Próby przedsiębrane poprzednio przez bardzo wielu fizyków i chemików nie uwzględniały tej okoliczności, że wodór płynny ma zapewne punkt bezwzględnego wrzenia na wiele stopni poniżej zera i że przeto gaz wodorowy przy



zwykłej temp. możemy uważać za parę w wysokim stopniu przegrzaną. Niemogąc wchodzić w szczegóły doświadczeń wymienionych powyżej uczonych, powiemy tylko, że uwieńczenie swjej pracy pomyślnym skutkiem zawdzięczają oni bardzo silnemu oziębieniu wodoru, które np. u p. Picteta dochodziło do  $130^{\circ}$  poniżej zera. Przy tej temperaturze i ciśnieniu 650 razy większem od atmosferycznego, wodór zamienia się na plyn, który, powracając do zwyczajnych warunków, rzecz prosta, tak szybko paruje, że trudno bliżej zapoznać się z jego własnościami. Wiadomo jednak, że ma on barwę szaro-niebieskawą i pozór metaliczny. Skutkiem szybkiego parowania skroplony wodór ochładza się jeszcze silniej i część jego krzepnie na ciało stałe.

Widzieliśmy, że wodór może być otrzymany z wody, zapomocą odłączenia jakim bądź sposobem tlenu. Odwrotnie, jeżeli do wodoru przyłączamy tlen, to tworzy się woda, a ponieważ podczas palenia się wodoru w powietrzu ma miejsce właśnie przyłączenie się tlenu, przeto produktem spalania wodoru jest woda. Wodór jest ciałem łatwo palnym, to znaczy że z tlenem chętnie się łączy na wodę, a własność ta jest w nim rozwinięta w tak wysokim stopniu, że może się łączyć nietylko z gotowym czystym tlenem, lecz także może to ciało odbierać innym materyjom. Tak np. rdza żelazna, jak już wiemy, jest związkim żelaza z tlenem: jeżeli ją ogrzewamy w atmosferze wodoru, to tlen zostaje zabrany przez wodór, skutkiem czego tworzy się woda, a żelazo wydziela się w stanie metalicznym. Zjawisko wydzielania metalu z jego rdzy, odbywające się pod wpływem wodoru, nosi nazwę redukcji czyli odtlenienia, wodór zatem jest pierwiastkiem redukującym czyli odtleniającym.

Z pozostałych własności wodoru wspomnieć jeszcze wypada, że jest on najlepszym spomiędzy gazów przewodnikiem elektryczności, oraz, że współczynnik załamania światła ma stosunkowo bardzo znaczny, gdyż  $6\frac{1}{2}$  raza większy niż powietrze.

Ze wszystkich poznanych własności wodoru najważniejszą dla nas będzie jego lekkość. Ona to powoduje, że wodór jest przyjęty za jednostkę do porównania ciężarów właściwych wszystkich ciał lotnych. Następtwem najmniejszego ciężaru właściwego wodoru jest to,

że w jego związkach znajduje się go zawsze mniej na wagę, aniżeli innych pierwiastków. Tak np. woda, o której już wiemy, że składa się z wodoru i tlenu, ma w sobie na wagę 8 razy więcej tego ostatniego, aniżeli pierwszego; pamiętamy, że na objętość jest jednak w wodzie wodoru dwa razy więcej niż tlenu.

Co do zastosowań wodoru, to z naukowcami będziemy się spotykali na każdym kroku w całej chemii; technicznych ma on niewiele. Próbowano nim napęlniać balony, lecz okazał się niepraktycznym z powodu swego przenikania. W rzadkich wypadkach korzystają w technice z wysokości temp. płomienia wodorowego.

Odkrycie wodoru sięga 16 wieku i jest przypisywane słyn. nemu Paracelsusowi, lecz bliższe zbadanie tego pierwiastku było dokonane dopiero przez Cavendisha w drugiej połowie przeszłego wieku.

W systematyce chemicznej wodór jest odosobniony, ponieważ nie znamy innych ciał prostych, któreby z nim okazywały jakowe podobieństwo. Przewodnictwo ciepła i elektryczności, własności zewnętrzne płynnego i skrzeplego wodoru, łatwość z jaką łączy się z niektórymi metalami na związki podobne do aliażów czyli połączeń metali między sobą, a na koniec — i to najważniejsza — całe chemiczne zachowanie się wodoru, jego funkcja chemiczna, każą nam uważać to ciało za metal w stanie gazu i za taki będzie uważany w naszym dalszym wykładzie.

## C h l o r.

Dobrze nam znana z codziennego użycia sól kuchenna jest ciałem nadzwyczaj rozpowszechnionem w przyrodzie. W postaci pokładów występuje w niektórych miejscach na ziemi, np. w Wieliczce, a rozpuszczona w wodzie znajduje się w morzach oraz jeziorach słonych. Małe ilości soli kuchennej można wykryć we wszystkich gatunkach ziemi ornęj; we wszystkich wodach, niewyłączając studziennych i rzecznych, a nawet w po-



wietrze.. Ogrzana do  $770^{\circ}$  sól kuchenna topi się, a jeżeli wtedy umieścimy w niej elektrody silnego stosu galwanicznego, następuje rozkład. Przy elektrodzie odjemnym zbiera się ciało metaliczne zwane sodem, którego opis zostawiamy na później a przy dodatnim wydziela się gazowy chlor. Sól kuchenna rozpada się więc na dwa ciała (które oba są pierwiastkami), sod i chlor, otrzymuje przeto w chemii nazwę chlorku sodu. Z chlorku sodu można otrzymać chlor nie tylko drogą rozkładu elektrycznego czyli elektrolizy, lecz także i przy działaniu na to ciało mieszaniny kwasu siarczanego i dwutlenku manganu. Kw. siarczany składa się z wodoru, siarki i tlenu, a dwutlenek manganu—z metalu manganu i tlenu; w ogrzanej mieszaninie tych ciał z solą kuchenną wytwarza się siarczan sodu (sod, siarka i tlen), siarczan manganu (mangan, siarka i tlen) i woda (wodór i tlen)—a chlor, jedyne ciało gazowe, jakie w tej mieszaninie wytworzyć się może, uchodzi. Chlor może być wreszcie otrzymany ze swego związku z wodorem, t. z. chlorowodoru, jeżeli ten ostatni poddamy działaniu tlenu. Wodór z tlenem łączy się łatwo, dając wodę, chlor zaś nie wchodzi w związek i wydziela się przeto.

Pomimo znacznego rozpowszechnienia związków chloru na ziemi, ciało to w stanie pierwiastku nigdzie nie bywa spotykane.

Wydzielony ze związków chlor przedstawia się w postaci gazu, odznaczającego się od razu swoją żółto-zieloną barwą i silnym, nieprzyjemnym, duszącym zapachem. Jest on od powietrza 2,45 raza, od wodoru przeto—35,37 raza cięższy (przyjmujemy, że chlor jest 35,5 raza cięższy od wodoru). Jeżeli do flaszki wprowadzamy chlor zapomocą cienkiej rurki szklanej sięgającej do dna, to, jako cięższy, zajmuje ten gaz naprzód dolne warstwy i stopniowo podnosi się coraz wyżej, usuwając przed sobą powietrze. Z powodu wyraźnej barwy można wprost wzrokiem ocenić różnicę ciężarów chloru i powietrza. — Chlor należy do gazów łatwo ulegających skropleniu, gdyż przy temp.  $0^{\circ}$  przechodzi do stanu płynnego pod ciśnieniem 6 atmosfer. Chlor skroplony stanowi żółty płyn, którego punkt wrzenia leży przy  $-33^{\circ},6$  i który dotychczas nie mógł być zamrożony na

ciało stałe. Chlor gazowy rozpuszcza się dosyć obficie w wodzie: przy 15° jedna objętość wody rozpuszcza 2,37 obj. gazu; w miarę, im woda jest cieplejsza, tem mniej chloru w sobie rozpuścić może, roztwór przygotowany przy niższej temp. za ogrzaniem wydziela z siebie gaz; przy 100°, t. j. przy punkcie wrzenia wody, chlor jest w niej nierozpuszczalny. Roztwór wodny chloru ma barwę, zapach i niektóre własności chloru gazowego—dlatego też używa się czasami zamiast gazu pod nazwą wody chlorowój.

Chlor łączy się z większą częścią innych pierwiastków bardzo energicznie. W wielu razach zjawisko połączenia następuje już przy zwykłej temp. i bez udziału żadnej podniety zewnętrznej. Tak wszystkie metale łączą się z chlorem, a nie które, będąc w stanie podzielonym, np. w postaci proszku, albo cienkiej blaszki, podczas łączenia się wydzielają ciepło i światło. Szczególnie ciekawe jest łączenie się chloru z wodorem, ponieważ bodźcem, który zjawisko wywołuje, jest światło: dwa te gazy, pomieszane ze sobą, w ciemności nie łączą się wcale, przy słabem oświetleniu dziennem — łączą się zwolna, a w bezpośrednim świetle słonecznem — raptownie i odrazu w całej masie. Tlen i węgiel są pierwiastkami, które z chlorem wprost nie łączą się wcale.

Chlor z wielką energiją wykonywa rozmaite podstawienia. Szczególniej związki wodoru pod wpływem tego pierwiastku łatwo ulegają podobnej przemianie; nawet woda, o której wiemy, że należy do najtrwalszych związków, ulega działaniu chloru: Jeżeli wodę chlorową wystawimy na wpływ światła słonecznego, to po krótkim czasie traci ona barwę i zapach chloru, a natomiast przybiera własności, po których można w niej wykryć obecność chlorowodoru; wydzielony tlen po części rozpuszcza się w wodzie, a po części zbiera na ściankach flaszki w postaci pęcherzyków.—Podstawiając wodór chlorem w rozmaitych połączeniach zwierzęcego lub roślinnego pochodzenia, t. j. w t. zw. ciałach organicznych, zmieniamy w znacznym stopniu ich własności; ztąd chlor na organizmy wywiera silne działanie, szkodliwe dla prawidłowego biegu zjawisk życiowych—jest trucizną. Oprócz tych zmian głębokich, odbywających się pod działaniem chloru, ciała organiczne zmieniają się pod jego



wpływem i powierzchownie, tracąc wogóle właściwe sobie zabarwienia. Świeca z wosku lub tłuszczu zrobiona, zapalona i umieszczona w atmosferze chlorowej, nie gaśnie, lecz płomień jej staje się mniej świetnym, czerwonym i wydziela wielką ilość kopcju. Materyja świecy w swym składzie zawiera węgiel i wodór (oraz tlen), z których pierwszy, niełącząc się z chlorem, zostaje wydzielony w postaci kopcju, drugi zaś przeciwnie wchodzi w związek z chlorem, czemu przypisać należy niegaśnięcie świecy. — Farby roślinne, np. błękit indygowy, przy dłuższem działaniu suchego chloru ulegają głębokim zmianom chemicznym, lecz chlor wilgotny, t. j. zawierający w sobie parę wodną, działa na nie cokolwiek inaczej: para bowiem zostaje przez chlor rozłożona i wydzielony skutkiem tego tlen, zmienia materyją organiczną, niweczy jej zabarwienie.

Z powodu wymienionych własności chlor ma liczne i ważne zastosowanie. Używają go do dezynfekcyi, t. j. niszczenia szkodliwych dla zdrowia albo wstrętnie woniejących ciał organicznych, szczególnie, kiedy unoszą się one w atmosferze jako t. zw. miazmaty. Z drugiej strony ma zastosowanie w fabrykach tkanin, do ich odbarwiania czyli bielenia. Posługują się dla dogodności nie gazem lecz nikiiedy wodą chlorową, a najczęściej pewnym związkiem, który łatwo wydziela z siebie chlor gazowy, a jest zawarty w przetworze znanym powszechnie pod nazwą chlorku wapna.

Chlor został odkryty w 1774 r. przez Scheelego.

## B r o m.

Wszędzie, gdzie znajduje się chlorek sodu, obok niego spotykamy w nieporównanie mniejszych ilościach bromek sodu a także związki bromu z innymi metalami — z potasem, magnezem. Też same sposoby, które służą do wydzielania chloru, mogą być również użyte i do otrzymania bromu.

Przy zwykłych warunkach brom jest płynem ciemnej czerwono-brunatnej barwy; ulatnia się łatwo przy temp. zwyczajnej tworząc brunatną parę; wre przy 63°; oziębiony do -7° krzepnie na masę krystaliczną. Brom płynny jest 3,187 raza cięższy od wody; para jego w porównaniu z wodorem, przyjętym

za jedność, okazuje c. wł 80. Zapach bromu jest prawie zupełnie taki jak chloru. 30 cz. wody rozpuszcza 1 cz. bromu.

We własnościach chemicznych uderza nas rażąco podobieństwo bromu do chloru. Te wszystkie własności chemiczne, które cechują chlor, znajdujemy również i w bromie, tylko stopień ich natężenia jest niższy. Podobnie jak chlor, łączy się brom ze wszystkimi prawie pierwiastkami bezpośrednio, dezynfekuje, odbarwia i t. p.

Brom rzadziej bywa stosowany w technice od chloru z powodu wyższej ceny. W pracowniach i fabrykach chemicznych używają go do otrzymywania rozmaitych jego połączeń.

Brom był odkryty przez Balarda w 1826 r. przy badaniu wody z morza Martwego.

## J o d. I

Obok chlorków i bromków w wodzie mórz i jezior słonych spotykamy związki jodu, o których możnaby powtórzyć to samo co o tamtych, a mianowicie, że przy wymienionych powyżej warunkach rozkładają się z wydzieleniem jodu. Związki jodowe nagromadzają się w roślinach żyjących w morzu i z popiołu tych roślin bywają otrzymywane fabrycznie.

W zwykłej temp. jod jest ciałem stałym krystalicznym, z barwą ołówka i prawie metalicznym połyskiem. C wł. jego (woda=1) jest 4,95. Ogrzany do temp. 113,06 topi się na płyn czarny, około 200° wre, przechodząc w parę pięknej fioletowej barwy, która od powietrza jest 8,72 raza, a od wodoru 127 razy cięższa. Zapach jodu przypomina chlor i brom, ale jest słabszy. Woda rozpuszcza w sobie tylko bardzo nieznaczną ilość jodu.

Własnościami chemicznymi jod zbliża się we wszystkich względach do chloru i bromu, lecz co do natężenia tych własności zajmuje ostatnie miejsce w szeregu. Związki bromu z metalami pod działaniem chloru wydzielają z siebie brom i przechodzą w chlorki, związki jodu z metalami ulegają takiemuż samemu podstawieniu tak pod wpływem chloru, jak również i bromu. Jod nie bieli. Rozmaite gazy rozpuszczają w sobie znaczne ilości jodu; roztwór spirytusowy, eterowy — ma barwę



brunatną, chloroformowy zaś — fioletową. Na organizmy jod działa trująco.

Jod używa się w medycynie, jako roztwór spirytusowy (jodyna), a nadto w pracowniach i fabrykach chemicznych.

Pierwiastek ten odkrył Courtois w 1812 r.

## F l u o r.

W mineralogii dobrze jest znany minerał fluspat, którego skład jest analogiczny ze składem soli kuchennój, gdyż fluspat jest związkim metalu wapnia z fluorem, jest fluorkiem wapnia. Fluspat jest bardzo rozpowszechniony, gdyż wchodzi do składu popiołu roślin i znajduje się w kościach — zawsze jednak w bardzo małej ilości.

Wydzielenie fluoru z jego związków jest zadaniem łatwym ponieważ związki te mają wiele podobieństwa do chlorków, bromków i jodków i ulegają takim samym przemianom chemicznym. Ale zbadanie własności fluoru natrafia na nieprzepartą przeszkodę w tej okoliczności, że pierwiastek, o którym mowa, okazuje nadzwyczajną dążność do działania chemicznego. Skutkiem tego materiały, z którego są wyrobione przyrządy, czy on jest metalem, czy szkłem lub czemkolwiek innym, ulega chemicznemu działaniu fluoru, powstają związki tego pierwiastku z ciałami, z których składają się naczynia i o czystym fluorze nie dowiedzieć się nie możemy.

Jedyna wiadomość, którą o fluorze można podać, jest ta, że pierwiastek ten przedstawia się jako gaz 19 razy cięższy od wodoru i że z tym ostatnim łączy się nadzwyczaj gwałtownie, gdy z tlenem dotychczas nie umiano go połączyć.

---

Cztery opisane pierwiastki okazują między sobą wiele podobieństwa. Jeżeli ułożymy je w porządku wzrastających ciężarów właściwych, odniesionych do wodoru:

Fluor=19, Chlor=35,5, Brom=80, Jod=127,

to spostrzeżemy następujące stopniowania: Fluor (prawdopodobnie) jest gazem lekkim, bezbarwnym, trudno ulegającym skro-

pleniu, chlor jest gazem ciężkim, żółto-zielonym i skrapla się łatwo, brom przy zwykłej temp. jest płynem ciemno-czerwonym a wre przy  $63^{\circ}$ , jod wreszcie jest ciałem stałym, topi się przy  $113,6^{\circ}$  a wre około  $200^{\circ}$ . W tym samym porządku zmniejsza się energija chemiczna tych pierwiastków względem wodoru i wielu ciał innych, podczas, gdy względem tlenu energija zmienia się w kierunku przeciwnym: fluor wcale z nim nie tworzy związku, chlor z trudem, brom łatwiej a jod najłatwiej. Stopniowania są możliwe tylko między ciałami, okazującymi wzajemne podobieństwa—co do naszych pierwiastków przekonamy się, że oprócz wskazanych, istnieją liczne jeszcze między niemi zbliżenia. Dla tego cztery te ciała proste łączą w jedną naturalną grupę, za której przedstawiciela może uchodzić najdawniej poznany i najważniejszy chlor. Grupa ta otrzymuje nazwę chlorowców (haloidów).

### Związki chlorowców z wodorem. II

Każdy z chlorowców tworzy jeden związek z wodorem, a ciała te tak z teoretycznej jak i praktycznej strony są niezmiernie ważne. Opiszemy je w kolei wzrastających c. wł. chlorowców.

### Związek fluoru z wodorem. II

Jeżeli na miałko utarty fluspat nalejemy kwasu siarczanego i ogrzejemy mieszaninę, to zachodzi w niej następująca przemiana: fluspat, złożony z wapnia i fluoru, w temperaturze doświadczenia nielotny, spotyka się z kw. siarczanym, złożonym z wodoru, siarki i tlenu i również nielotnym; lecz w mieszaninie znajduje się materyjał na utworzenie związku lotnego gdyż przez podwójną wymianę z pierwiastków kw. siarczanego i fluspatu może się utworzyć siarczan wapnia (gips, złożony z wapnia, siarki i tlenu), oraz związek wodoru z fluorem. Ten ostatni w miarę wytwarzania się uchodzi z mieszaniny, ponieważ jest gazem. Określenie powyższe można uogólnić, mówiąc że ilekroć spotykają się ze sobą ciała, z których mogą powstać związki nowe, wydalające się z mieszaniny w danych warunkach doświadczenia, zawsze owe związki nowe powstają.

Związek fluoru z wodorem może być nazwany fluorkiem wodoru, albo fluorowodorem a przez skrócenie fluowodorem.



Stanowi on gaz, który jednak wprost przez oziębienie skrapla się na płyn ruchliwy, wrący przy 19°, 5. W wodzie rozpuszcza się niezmiernie obficie, a przy wprowadzeniu go do wody następuje znaczne ogrzanie się płynu. Gaz, którego cząsteczki są obdarzone silnym ruchem, przechodzi do roztworu, do stanu płynnego—część więc ruchu cząsteczek stracić musi i traci rzeczywiście w formie ciepła. — Tak skroplony fluorowódór, jak i roztwór jego stężony, to jest zawierający wiele gazu, okazuje następujące własności: jest płynem z nadzwyczaj ostrym zapachem, wydziela białe obłoczki pary czyli dymi skutkiem tego, że ulatniając się, spotyka w powietrzu parę wodną, z którą się łączy i z niewidzialnego gazowego stanu przeprowadza ją do postaci drobnych kropelek; własności fluowodoru są nadzwyczaj gryzące, oprócz złota, platyny, gutaperki i kilku jeszcze ciał, rozpuszcza on w sobie wszystko. Nawet szkło i porcelana, nieulegające większości innych ciał, rozpuszczają się we fluowodorze; podobnie większość metali. Może więc być przygotowany i przechowywany tylko w naczyniach z jednego z wymienionych materyjałów. Na skórę ludzką działa nadzwyczaj gryząco—narywa pęcherze, sprawia rany, które mogą spowodować gangrenę i śmierć. Para fluorowodoru jest także bardzo trująca.

Najważniejszą w praktyce własnością fluowodoru jest jego zdolność do rozpuszczania szkła i ciał doń podobnych. Dla tej własności przygotowują go i używają do poszukiwań naukowych, a także do rytowania na szkłe \*). W tym ostatnim celu szkło pokrywają warstwą lakieru, na który fluowódór nie działa a następnie rytują na niem ostrzem żądany rysunek lub napis i oblewają płynnym fluowodorem, albo, co jeszcze lepiej, wystawiają na działanie jego pary. W kilka minut szkło na miejscach obnażonych z lakieru zostaje zgrzyzione.

Powiedziano wyżej, że metale rozpuszczają się we fluowodorze. Rozpuszczalność ta różni się zupełnie od rozpuszczalności np. cukru w wodzie. Wiemy, że przez wydalanie wody

---

\*) Według sposobu, wynalezionej przez polskiego chemika ś. p. Ant. Hahna.

z syropu cukrowego, przez jój wyparowanie, otrzymać możemy cukier ze wszystkimi jego własnościami. Jeżeli rozpuścimy jakiś metal we fluowodorze, a potem roztwór odparujemy, to pozostałość wcale nie będzie metalem. Badając bliżej rozpuszczanie metali we fluowodorze zauważyć łatwo, że podczas niego wydziela się wodór. Gdybyśmy w tym płynie rozpuścili metal wapień, to po odparowaniu roztworu pozostałby fluspat czyli fluorek wapnia. A więc przy działaniu metali na fluowodór ma miejsce nie rozpuszczanie w zwykłym znaczeniu słowa lecz raczej podstawianie się metalu za wodór.

Tego rodzaju związki wodoru, w których można wodór zastąpić przez metal, nazywają się kwasami, a produkty zastąpienia, otrzymane przy działaniu metali na kwasy — solami. Fluorowodór możemy więc nazywać jeszcze kwasem fluorowodorowym albo fluowodornym, a fluspat jest solą metalu wapnia, odpowiadającą temu kwasowi.

#### Związek chloru z wodorem.

Ponieważ oba pierwiastki chlor i wodór łatwo możemy przygotować w stanie czystym, zaczniemy przeto badanie ich związku od rozpatrzenia czy one nie łączą się ze sobą bezpośrednio. Wiemy już, że wodór pali się w powietrzu; jeżeli strumień wodoru, zapalony w powietrzu, wprowadzimy do naczynia napełnionego chlorem, to płomień nie gaśnie; stopniowo żółto-zielona barwa chloru niknie i po pewnej chwili zamiast chloru otrzymujemy gaz bezbarwny z innym zupełnie zapachem i w którym już wodór palić się nie może. Nowy ten gaz jest związkiem chloru z wodorem i otrzymuje nazwę chlorowodoru. Bezpośrednie połączenie się chloru z wodorem odbywa się również i w innych warunkach. Jeżeli mianowicie dwa te gazy pomieszczone ze sobą i na mieszaninę pozwolimy działać promieniom światła, to one łączą się. Okoliczności towarzyszące temu połączeniu pod wpływem światła są bardzo godne uwagi. Mieszanina chloru z wodorem, przygotowana w pokoju oświetlonym sztucznie (świecą lub lampą), okazuje własności pośrednie pomiędzy własnościami pierwiastków — ma żółtawą barwę chloru i jego zapach, a za pomocą różnych sposobów można ją



rozdzielić na jej części składowe; tak np., kłócona z wodą, oddaje tej ostatniej rozpuszczalny chlor, a wodór prawie nierozpuszczalny w wodzie — pozostaje. Lecz jeżeli mieszaninę umieścimy w przestrzeni oświetlonej zwykłym światłem dziennym, to po pewnym czasie gazy połączą się z sobą, a produkt połączenia inaczej zachowa się względem wody, gdyż rozpuści się w niej bardzo gwałtownie i bez reszty. Nakoniec pod wpływem promienia słonecznego połączenie się wodoru z chlorem następuje w okamgnieniu w całej masie, a zjawisku towarzyszy silny wybuch. Zatem światło wpływa na wywołanie połączenia chemicznego — i to głównie światło słoneczne, które zawiera w sobie, jak wiadomo z fizyki, wszystkie rodzaje drgań świetlnych. Źródła światła, obfitujące w promienie fioletowe i jeszcze poza nimi leżące, niewidzialne dla oka promienie o krótszych falach, działają podobnie. Przeciwnie światło stosunkowo bogatsze w promienie, do czerwonej granicy widma zbliżające się i leżące poza nimi promienie o dłuższej fali niewidoczne dla oka lecz działające na termometr, nie wywołuje połączenia się chloru z wodorem. Takim jest nasze sztuczne światło lamp i świec, podczas, gdy światło elektryczne, paląca się wstążka magnezu, paląca się siarka — wysyłają stosunkowo znaczną ilość promieni fioletowych i pozafioletowych i, podobnie jak słońce, powodują wybuch mieszaniny chloru z wodorem.

Dwa opisane sposoby tworzenia się związku chloru z wodorem są to przykłady syntezy związków wprost z pierwiastków. Do otrzymania zajmującego nas obecnie związku prowadzą jednak i inne drogi, odpowiedniejsze w praktycznym zastosowaniu. Związek chloru z wodorem, t. z. chlorowódor czyli kwas chlorowodorny jest ciałem z mnóstwa względów podobnym do fluowodoru, a ponieważ ten ostatni otrzymaliśmy z jego soli, z fluorku wapnia, możemy się przeto domyślać, że i chlorowódor na podobnej drodze może być otrzymany. Znamy dobrze z życia codziennego jedną sól chlorowodoru, a mianowicie chlorek sodu, zwany solą kuchenną; jeżeli postąpimy z nią tak, jak z fluorkiem wapnia, to jest działać na nią będziemy kwasem siarczanym, to dla tejże samej racji chlorowódor zostanie wytworzony. Kwas siarczany oddaje swój wodór chlo-

rowi, zawartemu w chlorku sodu, sod zaś wstępuje na miejsce wodoru do kwasu siarczanego—tworzy się z jednej strony chlorowódor, a z drugiej siarczan sodu. Tym sposobem otrzymują chlorowódor, na wielką skalę; w dalszym ciągu wykładu spotkamy się jeszcze nie raz z przemianami, przy których ten związek zostaje wytworzony.

Chlorowódor jest gazem nieco cięższym od powietrza—jeżeli c. wł. tego ostatniego weźmiemy za jednostkę, to c. wł. chlorowodoru wyrazi się przez liczbę 1,287; od wodoru zaś jest on cięższy 18, 25 raza. Jest on związkiem bardzo trwałym, gdyż rozkłada się na swoje pierwiastki dopiero w temp. powyżej 1000° Barwy nie posiada, zapach ma ostry i przenikliwy, smak nadzwyczajnie kwaśny. Przy temp. + 10° C. skrapla się pod ciśnieniem 40 atm. na płyn ruchliwy, niekrzepnący jeszcze przy -110°. Woda obficie rozpuszcza chlorowódor: przy + 15° C. i ciśnieniu zwyczajnem 1 objętość wody rozpuszcza 450 obj. tego gazu, przyczem następuje silne podwyższenie temperatury płynu. Roztwór taki ma c. wł. 1,21 i zawiera 42% chlorowodoru na wagę. Ogrzewany, traci część gazu, lecz około + 110° C. wre i przechodzi jako roztwór słabszy, zawierający 20,24% chlorowodoru. Rozpuszczalność chlorowodoru gazowego w wodzie jest tak znaczna, że do naczyń napełnionych tym gazem i dnem do góry wstawionych do wody, ta ostatnia wpada jak do próżni. Roztwór chlorowodoru w wodzie ma zapach smak i działanie gazu—jest on znany pod nazwą kwasu solnego. Zobaczmy później, że przy otrzymywaniu fabrycznem sody przypadkowo tworzą się znaczne ilości kwasu solnego i dla tego ciała to należy do najtańszych i najczęściej używanych przetworów chemicznych.

### Związek bromu z wodorem. II

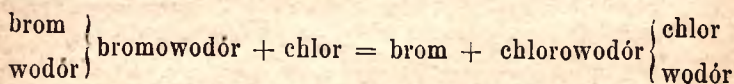
Bromowódor czyli kwas bromowodorny.

Wodór z bromem trudniej się łączy, niż z chlorem, a to tak dalece, że światło już jest niewystarczającą siłą do wywołania związku i dopiero wyższa temperatura może wpłynąć na jego powstanie. Jeżeli strumień wodoru przechodzi przez brom to para tego pierwiastku miesza się z wodorem, a podobna



mięszanina zapalona wytwarza bromowodór; temperatura płomienia jest jednak dostatecznie wysoka do rozłożenia wytworzonego bromowodoru na jego pierwiastki i dla tego ponad płomieniem wspomnianej mieszanki unoszą się kłęby białej pary, świadczącej o obecności bromowodoru, dymiącego w powietrzu oraz brunatnej—która jest bromem, powstałym przez rozkład bromowodoru. Dla otrzymania czystego bromowodoru posługują się związkiem bromu z fosforem, który pod działaniem wody ulega podwójnemu rozkładowi; sposób ten będzie wspomniany przy związkach fosforu.

Bromowodór jest we wszystkich względach podobny do chlorowodoru. Różnicę stanowi inny c. wł., wynoszący 40,5 w porównaniu z wodorem, oraz mniejsza trwałość. Jeżeli bromowodór mieszamy z chlorem, to następuje zjawisko podstawienia:



Chlor zastępuje brom w jego związku z wodorem.

### Związek jodu z wodorem.

#### Jodowodór czyli kwas jodowodorny.

Wodór z jodem łączy się jeszcze trudniej niż z bromem. Jeżeli strumień wodoru, przechodzący nad stopionym jodem i przeto pomieszany z jego parą, zapalimy, to z płomienia wydzielają się fioletowe kłęby pary jodowej. Tembardziej nie łączą się ze sobą dwa te pierwiastki pod wpływem światła. W celu otrzymania jodowodoru działają wodą na związek jodu z fosforem. W praktyce pospolicie nie otrzymują oddzielnie owego połączenia fosforowego, lecz umieszczają w stosownym naczyniu fosfor (najlepiej t. z. czerwony), dosypują jodu sproszkowanego, lub dolewają jego roztworu—przyczem tworzy się związek fosforu z jodem, który natychmiast oblewają wodą.

Własności jodowodoru zupełnie przypominają chloro—i bromowodór. Różni się innym c. wł.—64 w porówn. z wodorem i daleko mniejszą trwałością; w rzeczy samej, już w temp. 270° C. jodowodór rozkłada się na swoje pierwiastki. Rozkła-

da się także pod wpływem chloru i bromu, które zastępują w nim jod, oraz ulega łatwo działaniu tlenu, który łączy się z jego wodorem, przyczem jod zostaje wydzielony.

#### Uwagi nad związkami chlorowców z wodorem.

Ponieważ chlor łączy się bezpośrednio i bardzo łatwo z wodorem, możemy przeto na zjawisku tem poznać bliżej warunki przebiegu zjawiska chemicznego. Zobaczymy przedewszystkiem czy łączenie się ciał między sobą odbywa się w stosunkach dowolnych, albo też jest ograniczone przez pewne ilości względne materij, biorących udział w zjawisku. W tym celu użyjemy następującej metody: Rurka (fig. 6) składa się z dwu nierównych części rozdzielonych jedna od drugiej kranem. Część jej większą napelnimy wodorem, mniejszą zaś chlorem, poczem otworzymy kran i pozwólmy, żeby się gazy mieszały. Jeżeli w tym stanie wystawimy mieszaninę gazową na działanie zwykłego światła dziennego to po upływie pewnego czasu chlor połączy się z wodorem. Rurkę wstawiamy teraz do wody i pod powierzchnią płynu otwieramy korek—ponieważ, jak już wiemy, chlorowódór obficie rozpuszcza się w wodzie, plyn ten więc wstępuje do rurki, a pochłaniając gaz i zmniejszając przeto jego objętość i ciśnienie, wznosi się w niej, jakgdyby w przestrzeni o zmniejszonym ciśnieniu. Wznosi się jednak do pewnej tylko wysokości, ponad którą pozostaje przestrzeń napelniona gazem. Po



(fig. 6) zdolności do zapalania się bladym płomieniem poznajemy w tym gazie wodór.—Zmienmy teraz doświadczenie w taki sposób: Do części większej wprowadźmy chlor, a do mniejszej wodór i po zmieszaniu się gazów, powtórzmy wszystkie czynności, dokonane w doświadczeniu pierwszym. Woda wznosi się teraz w rurce do takiej samej wysokości, jak poprzednio a nad jej powierzchnią znajduje się gaz, którego żółto-zielona barwa, zapach i inne własności dowodzą, że jest chlorem.—Widocznie w pierwszej próbie wzięliśmy zawiele wodoru, w drugiej—zawiele chloru.—Weźmy teraz inną rurkę, kształtem podobną do pierwszej, lecz której obie części są sobie ściśle ró-



wne (fig. 7). Napełniwszy jedną z nich wodorem a drugą chlorem, pozwólmy, żeby się gazy pomieszały, połączyły i otworzmy rurkę pod wodą. Płyn wstępuje do rurki i wypełnia ją w całości. Gdybyśmy rurkę otworzyli pod rtęcią zobaczylibyśmy, że rtęć nie wchodzi do niej, ani też gaz nie uchodzi. Chlor z wodorem łączą się więc w równych objętościach, a objętość utworzonego związku jest równa sumie objętości pierwiastków.



Fig. 7

Kwas solny (roztwór chlorowodoru w wodzie) pod wpływem prądu galwanicznego doświadcza rozkładu. Przy biegunie dodatnim zbiera się chlor, przy ujemnym zaś wodór. Rozkładając kwas solny we właściwym przyrządzie możemy zbadać, jakie ilości obu gazów wytwarzają się przy elektrolizie (rozkładzie za pomocą prądu) chlorowodoru. Przyrząd do powyższego doświadczenia jest przedstawiony na rysunku fig. 8 i, jak widzimy, składa się z trzech rurek połączonych ze sobą, z których dwie skrajne a i b kończą się u góry kranami, gdy u dołu mają wprawione kawałki koksu służące za elektrody; rurka środkowa kończy się u góry kulistym rozszerzeniem.

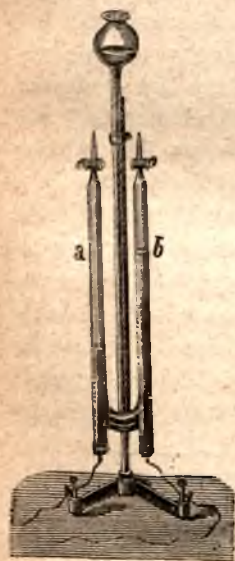


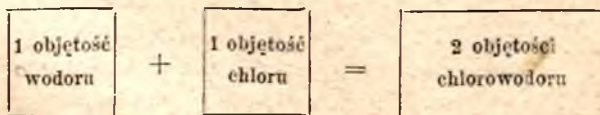
Fig. 8.

Przed doświadczeniem napełniamy przyrząd kwasem solnym przy otwartych kranach, które wtedy dopiero zamykamy, kiedy płyn podniósł się aż do ich wysokości we wszystkich trzech rurkach. Jeżeli teraz elektrody połączymy z przewodnikami stosu to zaczyna się rozkład i na elektrodach tworzą się pęcherzyki gazu; odrywają się one stopniowo i unoszą ku górze, zbierając w rurkach a i b, z których płyn, ciśnieniem gazów wypchnięty, wznosi się w rurce środkowej aż do kulistego rozszerzenia, służącego za zbiornik. Na obu elektrodach wytwarzają się jednako objętości gazów. Otwierając krany, możemy gaz wypuścić i zbadać jego własności. Chlorowódor rozkłada się na równe objętości chloru i wodoru.

Dana objętość pary bromu przy ogrzewaniu łączy się z równą objętością wodoru. Bromowodór ogrzany do 800°, albo poddany elektrolizie rozkłada się na równe objętości wodoru i pary bromu. Dana objętość chloru wydziela z bromowodoru równą sobie objętość pary bromu.

Dana objętość jodowodoru ogrzana do 270° rozkłada się na parę jodu i wodór—objętości tych ciał są sobie równe. Dana objętość chloru albo pary bromu wydzielają z jodowodoru równe sobie objętości pary jodu.

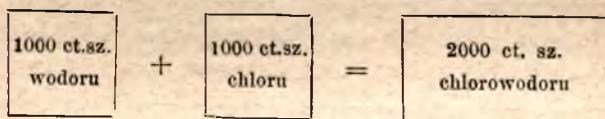
Zgódźmy się na wyrażanie objętości wszystkich par i gazów wyżej wspomnianych w taki sposób, ażeby je można porównywać między sobą. Wiemy z fizyki, że objętość ciała lotnego w stanie odległym od przejścia do stanu skupienia płynnego jest odwrotnie proporcjonalna do ciśnienia (prawo Mariottea). Wiemy także, że współczynnik rozszerzalności od ciepła dla wszystkich ciał lotnych jest jednakowy i równa się liczbie 0,00366, czyli  $\frac{1}{273}$  (prawo Gay—Lussaca). Jeżeli chcemy znać objętość ciała lotnego, musimy więc przedewszystkiem znać ciśnienie, pod jakim się ono znajduje, oraz temperaturę, jaką posiada; jeżeli zaś chcemy porównywać objętości różnych ciał lotnych między sobą, musimy przedewszystkiem doprowadzić ich ciśnienia i temperatury do jednostajności. Ażeby raz na zawsze uniknąć nieporozumień w tym względzie, zgadzamy się, że pod nazwą normalnego ciśnienia i normalnej temperatury rozumieć się ma ciśnienie słupa rtęci wysokiego na 760 milimetrów i temperatura 0°. Posługując się prawami Mariottea i Gay-Lussaca łatwo można objętość gazu przy jakimkolwiek ciśnieniu i jakiegokolwiek temperaturze zredukować do powyższych normalnych warunków. Odtąd już wszelkie objętości par i gazów, o jakich wspominać będziemy, będą odnoszone do normalnych warunków fizycznych.—Jeżeli ze wszystkimi powyższymi zastrzeżeniami powtórzymy nasze doświadczenia, to ich wypadki będziemy mogli uzmysłwić zapomocą następujących wyrażeń:





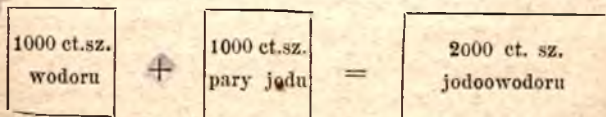
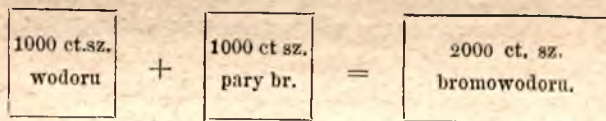
W wyrażeniu tem równe kwadraty oznaczają równe objętości gazów zmierzone przy normalnych warunkach, prostokąt oznacza dwa razy większą, (przy norm. war.) objętość utworzonego związku, znak dodawania wyraża połączenie się gazów, a związek piszemy po znaku równości. Za jednostkę objętości możemy wziąć jakąkolwiek miarę sześcienną (cal. sz., stopę sz., kwartę i t. p.)—zgódźmy się na przyjęcie 1000 centymetrów sześciennych, czyli jednego litra za objętość obowiązującą nas we wszystkich dalszych wywodach.

A zatem wyrażenie:



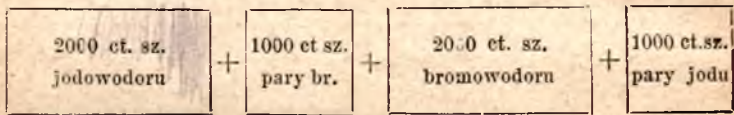
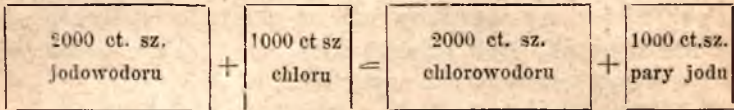
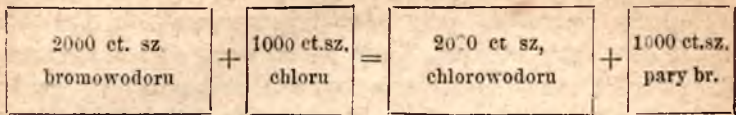
przedstawia nam łączenie się chloru z wodorem. Gdybyśmy figury przestawili, pisząc naprzód prostokąt, wyrażający chlorowódór, a po znaku równości—kwadraty, odpowiadające wodrowi i chlorowi, toż samo wyrażenie służyćby mogło do nazmysłowienia rozkładu chlorowodoru na jego pierwiastki.

Zupełnie tak samo:



Do tych ostatnich wyrażen również stosuje się to, co powiedziano o odwróceniu figur przy łączeniu się chloru z wodorem.

Następujące wyrażenia:



przedstawiają nam podstawienie bromu i jodu przez chlor, oraz jodu przez brom w związkach wodorowych.

Powyższych danych nie możemy w sposób doświadczalny sprawdzić na fluorowodorze z powodu znanych nam już własności tego ciała. Mamy jednak wszelkie prawo z zachowania się fluorowodoru we wszystkich zjawiskach wnioskować, że i jego tworzenie się z pierwiastków i rozkład na fluor i wodór może być wyrażony przez także same kwadraty i prostokąty.

Cztery chlorowce łączą się zatem wszystkie w jednakowy sposób z wodorem w tem znaczeniu, że do związku wstępują równe objętości wodoru i chlorowca (w stanie lotnym), a objętość utworzonego związku jest równa sumie objętości pierwiastków. Rozszerzając podobne badanie do innych pierwiastków, przekonano się, że wszystkie one łączą się między sobą w pewnych określonych stosunkach co do objętości, zmierzonych w stanie gazu albo pary, a również—że ich związki rozkładają się na określone objętości pierwiastków i nakoniec, że zjawiska podstawienia jednych pierwiastków za drugie odbywają się także w stosunkach określonych objętości. Możemy zatem wygłosić prawo:

„Zjawiska połączenia, rozkładu, podstawienia (i podwójnej wymiany) odbywają się w stosunkach ściśle określonych objętości ciał w stanie lotnym“.



Teraz do naszych symbolicznych kwadratów i prostokątów wprowadzimy jeszcze ciężary bezwzględne tych objętości par i gazów, nad którymi wciąż przeprowadzamy doświadczenia.

Wiemy, że litr (1000 centymetrów sześciennych) wodoru (przy war. norm.) waży 0,0896 grama; litr fluoru waży 1,7024 gr., litr chloru—3,1808 gr., litr pary bromu—7,1680 gr., litr pary jodu 11,3792 gr. Moglibyśmy liczby te wstawić w kwadraty i tym sposobem przejść od objętości łączących się pierwiastków do ich ilości na wagę. Widoczną jest rzeczą, że skoro 1 litr wodoru, ważący 0,0896 gr. łączy się z 1 litrem chloru, ważącym 3,1808 gr.—to, opuszczając miary objętości i wymieniając tylko ciężary łączących się gazów, w gruncie rzeczy wyrazimy jedną i tę samą prawdę. Możemy więc powiedzieć

$$\begin{aligned} 0,0896 \text{ gr. wodoru} &+ 1,7024 \text{ gr. fluoru} = 1,7936 \text{ gr. fluorowodoru,} \\ 0,0896 \text{ gr. wodoru} &+ 3,1808 \text{ gr. chloru} = 3,2704 \text{ gr. chlorowodoru,} \\ 0,0896 \text{ gr. wodoru} &+ 7,1680 \text{ gr. par. br.} = 7,2576 \text{ gr. bromowodoru,} \\ 0,0896 \text{ gr. wodoru} &+ 11,3792 \text{ gr. par. jod.} = 11,4688 \text{ gr. jodowodoru.} \end{aligned}$$

Odwracając powyższe równania otrzymalibyśmy wyrażenia przedstawiające rozkłady związków wodoru z chlorowcami. Wyrażenia zaś:

$$\begin{aligned} 7,2576 \text{ gr. bromowodoru} &+ 3,1808 \text{ gr. chloru} = 3,2704 \text{ gr. chlorowodoru} + 7,1680 \text{ gr. par. bromu} \\ 11,4688 \text{ gr. jodowodoru} &+ 3,1808 \text{ gr. chloru} = 3,2704 \text{ gr. chlorowodoru} + 11,3792 \text{ gr. par. jodu} \\ 11,4688 \text{ gr. jodowodoru} &+ 7,1680 \text{ g. par. bromu} = 7,2576 \text{ gr. bromowodoru} + 11,3792 \text{ gr. par. jodu} \end{aligned}$$

przedstawiają nam zjawiska podstawienia jednych pierwiastków za drugie z uwzględnieniem ilości na wagę. Rozszerzając podobne badania do innych pierwiastków i ich związków, moglibyśmy przekonać się, że wszelkie zjawiska chemiczne: połączenia, rozkładu, podstawienia (i podwójnej wymiany) odbywają się między ich ilościami ściśle określonymi co do wagi. To uogólnienie możemy wyrazić w formie prawa:

„Zjawiska połączenia, rozkładu, podstawienia (i podwójnej wymiany) odbywają się pomiędzy określonymi ilościami na wagę pierwiastków i związków”.

Jest rzeczą jaknajbardziej widoczną, że kiedy 1000 c. sześć. wodoru łączy się z 1000 ct. sześć. jakiegobądź chlorowca, to połowa tej objętości wodoru (500 ct. sz.) połączy się z połową obj. (500 ct. sz.) chlorowca, a nakoniec 1 ct. sz. wodoru połączy się z 1 ct. sz. chlorowca. Pół litra wodoru waży

0,0448 gr. a pół litra np. chloru—1,5904 gr., jeden zaś ct. sz. wodoru waży 0,0000896 gr. a jeden ct. sz. chloru—0,0031808 gr.—lecz niepotrzebujemy dowodzić, że stosunki pomiędzy temi wielkościami pozostają jednakowe:

1000 ct. sz.: 1000 ct. sz.=500 ct. sz.: 500 ct. sz.=1 ct.sz. 1 et. sz. oraz 0,0896 gr.: 3,1808 gr. = 0,0448 gr.: 1,5904 gr. = 0,0000896 gr.: 0,0031808 gr.

Pomimo jednakowości stosunków, liczby bezwzględne, zapomocą których te stosunki wyrażamy, zmieniają swoje wartości; oprócz tego liczby te są, jak widzimy wielocyfrowe i przeto do spamiętania trudne i do pisania niedogodne; dla ominięcia powyższych niedogodności wprowadźmy do naszych rozumowań pewne uproszczenie. Ponieważ widzimy, że rozpatrywane przez nas pierwiastki łączą się z wodorem w stosunkach równych objętości, a pamiętamy, że wodór, jako najlżejszy ze wszystkich ciał lotnych, jest przyjęty za jednostkę ciężaru właściwego wszystkich par i gazów, możemy przeto powiedzieć, że chlorowce łączą się z wodorem w stosunkach swoich ciężarów właściwych w stanie lotnym. W rzeczy saméj:

$$\frac{0,0896}{3,1808} = \frac{1}{35,5} \quad , \quad \frac{0,0896}{11,3792} = \frac{1}{127} \quad \text{i t. d}$$

Jeżeli to uproszczenie wprowadzimy do poprzednich naszych określeń, to przyjmą one postać następującą:

1 obj. wodoru = 1-éj części na wagę wodoru łączy się z 1 obj. fluoru = 19 częściom na wagę fluoru, wydając 2 obj. fluorowodoru=20 cz. na wagę fluorowodoru;

1 obj. wodoru = 1 cz. na w. wodoru łączy się z 1 obj. chloru=35,5 cz. na w. chloru, wydając 2 obj. chlorowodoru = 36,5 cz. na w. chlorowodoru,

1 obj. wodoru=1 cz. na w. wodoru łączy się z 1 obj. pary bromu=80 cz. na w. bromu, wydając 2 obj. browowodoru=81 cz. na w. bromowodoru;

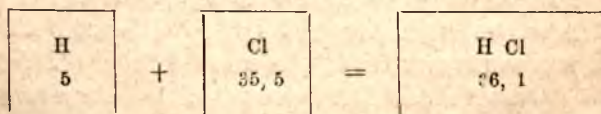
1 obj. wodoru=1 cz. na wagę wodoru łączy się z 1 obj. pary jodu=127 cz. na w. jodu, dając 2 obj. jodowodoru=128 cz. na w. jodowodoru.

Takim sposobem do nauki naszéj wprowadzamy zasadni-



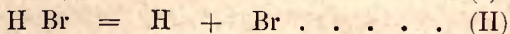
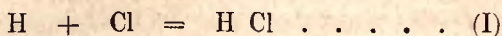
cze pojęcie „jednostki wodorowej“, jako wspólnej dla wszystkich zjawisk chemicznych jednostki ciężaru.

Przypomnijmy sobie teraz, że na wstępie powiedziano, iż każdy pierwiastek chemiczny otrzymał odpowiadający sobie znak czyli symbol, będący skróceniem łacińskiej nazwy pierwiastku. Znakowi wodoru (H od hydrogenium) możemy teraz nadać rozleglejsze i ściśle określone znaczenie: będzie on wyrażał nie tylko nazwę wodoru, lecz zarazem jednostkę wodorową w znaczeniu powyżej wyprowadzonym, to jest będzie oznaczał 1 obj. wodoru (dowolną, ale w danym rozumowaniu niezmienną) oraz 1 część na wagę wodoru, albo innemi słowy, najmniejszą ilość na wagę wodoru, jaka wchodzi w związek z innymi pierwiastkami. Raz wprowadziwszy symbol wodoru ze wskazaniem jego znaczeniem, musimy do niego zastosować symbole wszystkich innych pierwiastków, a więc Fl będzie nie tylko skróceniem nazwy fluoru, lecz zarazem oznacza 1 obj. = 19 cz. na wagę, to jest tę ilość fluoru, która łączy się z H; Cl, oprócz nazwiska chloru, oznacza także 1 obj. = 35,5 cz. na wagę, to jest tej ilości chloru, która łączy się z H; Br jest skróceniem nazwy bromu, a zarazem oznacza 1 obj. jego pary = 80 cz. na wagę, t. j. ilość bromu, która się łączy z H i która może być zastąpiona przez Cl i t. d. Jeżeli znaki pierwiastków mają takie znaczenie, to, rzecz prosta, znaki związków, utworzone przez ich wypisanie jeden obok drugiego, muszą także wyrażać wszystkie nasze względy ilościowe. Tak HFl oznacza nazwisko fluorowodoru i zarazem 2 obj. tego związku ważące 20 razy więcej, niż 1 obj. wodoru; tak ClH jest nazwą chlorowodoru, oraz wyraża 2 obj. tego gazu, cięższe 36,5 raza od 1 obj. wodoru. Wprowadzając te oznaczenia do naszych kwadratów i prostokątów, będziemy mieli np:



Zwykle jednak opuszczamy w piśmie kwadraty, prostokąty i liczby w nich zawarte, zatrzymując tylko ich znaczenia

w pamięci—i układamy „równanie chemiczne“ z samych znaków. Tak:



I z tych równań przedstawia łączenie się 1 obj.=1 cz. na w. wodoru z 1 obj.=35, 5 cz. na w. chloru na 2 obj.=36, 5 cz. na w. chlorowodoru; II oznacza rozkład 2 obj.=81 cz. na w. bromowodoru na 1 obj.= 1 cz. na w. wodoru i 1 obj.=80 cz. na w. bromu; III wyraża zastąpienie 1 obj. pary jodu=127 cz. na w. w 2 obj.=128 cz. na w. jodowodoru przez 1 obj.=35, 5 cz. na w. chloru.—W dalszym ciągu wykładu będziemy nieustannie posługiwali się równaniami dla objaśnienia wszelkich zjawisk chemicznych—pamiętajmy przeto o znaczeniu, jakie przypisujemy symbolom.

## T l e n:

Tlen jako pierwiastek znajduje się w powietrzu i stanowi mniej więcej  $\frac{1}{5}$  jego objętości; związki tlenu są na ziemi bardzo pospolite i częstokroć występują w olbrzymich ilościach, tak np. woda, zawierająca  $\frac{8}{9}$  na wagę tlenu, tak krzemionka wapniaki, gliny i wogóle większa część minerałów, tak nakońc ciała roślin i zwierząt — wszystkie te materje zawierają w sobie tlen w większej lub mniejszej ilości. Tlen przeto w stanie pierwiastku, a jeszcze bardziej w stanie rozmaitych związków, jest jedną z materj najpospolitszych i najobfitszych na ziemi; przypuszczają, że waga tlenu w tych różnych stanach wynosi około  $\frac{2}{3}$  wagi całej naszej planety.

Tlen w powietrzu jest pomieszany z innymi ciałami gazowymi, a przedewszystkiem z azotem, którego ilość jest stosunkowo bardzo znaczna, bo wynosi prawie cztery razy więcej niż tlenu. Chcąc zbadać własności czystego tlenu należałoby oddzielić go od azotu, co jednak jest zadaniem dość trudnem z powodu własności tego ostatniego gazu. Wprawdzie tlen łatwiej rozpuszcza się w wodzie i łatwiej przenika przez błony



niż azot i na tem nawet oparto metody jego wydzielenia z powietrza, ale postępowanie w tych metodach jest znużające, a w rezultacie tlenu absolutnie czystego otrzymać zapomocą nich nie można. Dlatego to, pomimo obfitości tego ciała w atmosferze, musimy się uciec do otrzymywania go z innych źródeł.

Zobaczmy, że tlen łączy się ze wszystkimi prawie pierwiastkami (oprócz fluoru) i wydaje związki, zwane w ogólności tlenkami. Niektóre z tych tlenków przy ogrzewaniu lub innych warunkach rozkładają się i wydzielają tlen, a przeto mogą być użyte do jego otrzymania. Tak np. woda jest tlenkiem wodoru i może być rozłożona przez ogrzanie do  $1200^{\circ}$  oraz przy działaniu prądu galwanicznego. Tak np. wspomniany już (we wstępie) tlenek rtęci wydaje tlen przez daleko słabsze ogrzewanie. W podobny sposób zachowują się tlenki metali tzn. szlachetnych—złota, platyny, srebra. Dwutlenek manganu, zwany w handlu braunsztajnem, silnie ogrzany wydziela ze swego składu część tlenu. Wielka liczba soli, zawierających w swym składzie tlen, również wydaje ten pierwiastek przy rozkładzie—do takich należą rozmaite azotany, np. azotan potasu (saletra), a szczególnie chlorany. Najczęściej do otrzymywania czystego tlenu używa się chloran potasu; ogrzewamy go i zbieramy wydzielający się gaz w sposób wskazany na fig. 9. Sól ta w 122, 5 częściach na wagę posiada 39 cz. potasu

35, 5 cz. chloru i 48 cz. tlenu (około 39% tego ostatniego); przez działanie wysokości temp. wszystek tlen się wydziela, pozostaje związek 39 cz. potasu z 35, 5 cz. chloru, zwany chlorkiem potasu. Dla ułatwienia tego rozkładu, do chlo-



Fig. 9.

ranu potasu dodają sproszkowanych ciał takich, jak tlennik miedzi, platyna, braunsztajn, które same podczas zjawiska nie zmieniają się wcale i tylko działają jako lepsze niż chloran potasu przewodniki ciepła, a może i w sposób t. z. katalityczny, to jest wytwarzając chwilowo nietrwale związki z tlenem, które natychmiast ulegają rozkładowi.

Można także otrzymać tlen zapomocą zastąpienia wodoru w wodzie przez chlor. Wspomniano powyżej, że chlor rozpuszcza się w wodzie, dając roztwór zwany wodą chlorową. Roztwór ten pod wpływem światła słonecznego prędko traci barwę i zapach chloru, nabywa własności kwaśnych skutkiem wytworzenia się w nim chlorowodoru, a współcześnie wydziela pęcherzyki gazu, w którym możemy rozpoznać tlen. W podobny sposób na inny związek tlenowy, na dwutlenek węgla, działa w świetle słonecznym materyja zawarta w zielonych częściach roślin a zwana chlorofilem.

Ciekawy sposób otrzymania tlenu polega na następującej przemianie: podchloron wapnia (złożony z wapnia, chloru i tlenu), ogrzany z tlenkiem kobaltu (118 kobaltu, 32 tlenu), zamienia go na tlenik kobaltu (118 kobaltu, 48 tlenu)—związek nietrwący, który zaraz wydziela  $\frac{1}{3}$  zawartego w sobie tlenu i wraca do poprzedniego składu, ażeby znowu przybrać 16 cz. tlenu, znów je oddać i t. d. aż dopóki podchloron wapnia nie zostanie zupełnie pozbawiony tlenu. W taki sam sposób działają tlenki niektórych innych metali. Działanie takie dawniej przypisywano osobnej zagadkowej sile zwaną katalityczną, sądząc, że tlenek kobaltu działa na podchloron wapnia samą swoją obecnością i nie bierze żadnego udziału w zjawisku, gdyż znajdowano go po końcu doświadczenia w stanie niezmienionym.

Nakoniec wspomnieć wypada o sposobach wyczerpywania tlenu z powietrza za pośrednictwem pewnych ciał, które w danych warunkach łączą się z tlenem, a w innych go wydzielają. Tak, tlenek barytu (137 cz. barytu, 16 tlenu), ogrzany w przystępie powietrza do ciemnej czerwoności, łączy się z tlenem, wydając dwutlenek barytu (137 barytu, 32 tlenu), który silniej ogrzany oddaje połowę tlenu i wraca do poprzedniego składu. Można kolejno łączyć to ciało z tlenem i rozkładać i teoretycznie powinnyby to trwać do nieskończoności. Lecz po kilka-



krotnem ogrzaniu tlenek barytu traci pierwotną swoją dziurkowatość i przeto powietrze nie może go przenikać. — Podobnie zachowuje się nadmanganian potasu: ogrzany w parze wodnej wydziela tlen i pozostawia mieszaninę tlenku manganu i t. z. wodanu potasu, która znowu przez ogrzanie w suchem powietrzu przechodzi w pierwotny nadmanganian potasu.

Tlen ma znak O (oxygenium), jest gazem bezbarwnym, bez zapachu i smaku. 100 obj. wody (przy norm. war.) rozpuszcza w sobie około 4 obj. tego gazu. Należy on do gazów skroplonych dopiero w ostatnich czasach \*). Jest cokolwiek cięższy od powietrza (1, 10563 raza) a 16 (ściślej 15, 96) razy cięższy od wodoru.

Zupełnie czysty tlen w zwyczajnej temp. nie łączy się bezpośrednio z innymi pierwiastkami — przeciwnie, przy ogrzewaniu większa część ciał łączy się z nim bardzo łatwo. Łączenie się jakiegokolwiek ciała z tlenem nazywać będziemy utlenieniem. Często utlenienie odbywa się gwałtownie i przytem z tak znacznem wydzieleniem ciepła i światła, że powstaje zjawisko płomienia. Taki rodzaj utlenienia otrzymał osobną nazwę palenia się ciał. Palenie się w powietrzu atmosferycznem jest więc zjawiskiem łączenia się ciała palnego z tlenem. Produktem każdego utlenienia jest związek danego ciała z tlenem, zwany w ogólności tlenkiem. Rozumie się samo przez się, że kiedy podczas utlenienia do materji utleniającego się ciała przyłącza się materja tlenu, to tlenek musi więcej ważyć, aniżeli ciało przed utlenieniem. Spalenie więc nie jest bynajmniej zniszczeniem materji, a jeżeli ten błędny pogląd jest dość upowszechniony w mowie potocznej, to tylko dla tego, że pospolicie patrzymy na palenie się ciał, których tlenki są gazami albo parami i stąd usuwają się przed obserwacją naszych zmysłów. Jeżeli jednak spalimy świecę w taki sposób, żeby tworzące się podczas palenia gazy nie uchodziły w atmosferę, lecz były zatrzymane, to łatwo przekonać się bę-



\*) Między badaczami zajmującymi się skropleniem gazów, należy wymienić pp. Z. Wróblewskiego i Olszewskiego z Krakowa, którzy pierwsi otrzymali tlen w postaci prawdziwego gazu na wiosnę 1833 r.

dziemy w stanie, że ich ciężar jest większy od ciężaru świecy  
Na obocznym rysunku (fig. 10) świeca znajduje się wewnątrz

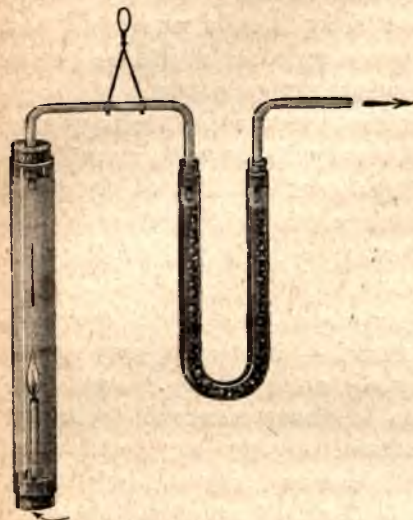


Fig. 10.

szerokiej rurki szklanej, do której powietrze dochodzi przez otwory w dolnym korku, gdy gazy, ze spalania powstałe, wchodzą do innej rurki, zgiętej na kształt litery U i napełnionej kawałkami wapna palonego. Wapno palone ma własność zatrzymywania gazów wytworzonych przez spalanie świecy. Otóż, jeżeli cały ten przyrządek zważymy raz przed zapaleniem świecy, a drugi raz po jej spalaniu, przekonamy się, że przy tem drugim ważeniu ciężar jego okazuje się większy niż

przy pierwszym. Można także powiesić przyrządek na jednym ramieniu wagi, a na drugim zrównoważyć go zapomocą ciężarków—gdy świeca się pali, ramię, na którym wisi przyrządek stale opada, wskazując przyrost ciężaru.

Wszystkie ciała, które mogą płonąć w powietrzu, palą się i w czystym tlenie — ponieważ zaś w powietrzu znajduje się wielka ilość azotu, niebiorącego żadnego udziału w utlenieniu, lecz rozrzedzającego jakoby tlen i pochłaniającego znaczną ilość ciepła, które się wytworzyło przy utlenieniu, przeto w czystym tlenie zjawisko palenia się jest o wiele żywsze, niż w powietrzu. Niektóre ciała niepalne w powietrzu a przynajmniej trudno palne — w czystym tlenie palą się przy ogrzaniu. Tak między innymi zachowuje się żelazo. Pomiedzy wyrazami „palenie się“ i „utlenienie“ ściśle biorąc niepowinnibyśmy robić różnicy. Z przyzwyczajenia jednak pod nazwą utlenienia rozumiemy zwykle zjawiska odbywające się zwolna i przy których skutkiem tego w danej jednostce czasu wydziela się niewielka



ilość ciepła, tak iż podwyższenie temperatury albo wcale dostrzedz się nie daje, albo też tak nieznaczne, że nie może doprowadzić do wytwarzania światła. Przeciwnie — nazwą palenia się obejmujemy zjawiska o gwałtownym przebiegu, kiedy ciepło, wytworzone skutkiem przemiany chemicznej, wydziela się naraz w tak znacznej ilości, że aż towarzyszy mu światło.

Możemy przeto utlenienie się rozmaitych ciał nazywać ich powolnem paleniem się i w tem znaczeniu pewne przemiany chemiczne, które się odbywają w organizmach żywych, mogą być podciągnięte pod kategorię zjawisk palenia się. Wiadomo, że organizmy nieustannie czerpią tlen z powietrza za pośrednictwem oddychania. Tlen w przyrządach oddechowych spotyka się z sokami krążącymi w organizmie, które już w części straciły materjał służący do odbudowy organizmu a oblađowały się produktami rozkładu jego tkanek. Zobaczymy później, że ciała, w skład organizmów wchodzące, zawierają w swym składzie zawsze węgiel. Skutkiem utlenienia w organizmie związków węglowych tworzy się dwutlenek węgla, który rozpuszcza się we krwi i z nią razem przybywa do naczyń krwionośnych rozgałęzionych na zewnętrznej stronie pęcherzyków płucnych. Do wnętrza tych pęcherzyków zapomocą oddychania wprowadzamy powietrze, a cienkie ich ścianki pozwalają na dyfuzję między tlenem tego powietrza a dwutlenkiem węgla rozpuszczonym we krwi. Ponieważ stosunkowo ilość powietrza w pęcherzyku jest niezmiernie wielka w porównaniu z ilością dwutlenku węgla we krwi, znajdującej się w drobnej gałązce żylniej, która na ściance pęcherzyka przebiega, przeto dwutlenek węgla wszystek przechodzi do wnętrza pęcherzyka i zostaje wydalony przez wydychanie, a miejsce jego we krwi zajmuje tlen. Skutkiem tego krew z żylniej zamienia się na tętniczą i znowu po organizmie roznosi tlen, który w dalszym ciągu dokonywa utlenienia zużytych już w sprawie odżywiania produktów. Stąd tlen jest niezbędny dla organizmów, a jeżeli zastanowimy się nad tem, że ich oddychanie wciąż zuboża atmosferę, zwracając jęj szkodliwy (dla zwierząt) dwutlenek węgla, to może powstać obawa, żeby z czasem w powietrzu nie zabrakło tlenu i zwierzęta nie zostały narażone na śmierć przez uduszenie, tembardziej, że, oprócz oddychania, mnóstwo innych

zjawisk utlenienia, odbywających się na ziemi, przyczynia się do wyczerpania tlenu. Obawa ta jednak jest zbyt czarna, gdyż, jak wspomniano wyżej, zielone części roślin przy współdziałaniu światła słonecznego rozkładają dwutlenek węgla — węgiel z niego przyswajają organizmowi roślinnemu, a tlen zwracają atmosferze. Takim sposobem ustala się równowaga: powietrze ma w sobie zawsze stałą ilość tlenu, a ilość dwutlenku węgla nie może w niem wzrosnąć zbyt znacznie. Naturalnie mowa tu tylko o atmosferze uważanej jako całość, gdyż powietrze zamkniętych przestrzeni, np. naszych mieszkań, może zmienić swój skład, zubożyć w tlen, a przeładować się dwutlenkiem węgla.

Jakkolwiek każde utlenienie mamy prawo nazywać paleniem się, to jednak nie każde palenie się jest utlenieniem. Widzieliśmy, że wodór może palić się w atmosferze chloru — odwrotnie chlor, niepalny w powietrzu ani w tlenie, może się palić w atmosferze wodoru; rtęć pali się w parze jodu, miedź pali się w parze siarki i t. d. W ogólności więc paleniem się nazwać można każde zjawisko chemiczne, któremu towarzyszy wydzielanie ciepła i światła.

Okolicznością, która paleniu się towarzyszy często ale nie zawsze, jest zjawisko płomienia. Jeżeli zapalimy zwyczajną świecę, zrobioną z jakiegokolwiek tłuszczu, to czynność ta, na pozór tak prosta, składa się z faz następujących: Przez zbliżenie płomienia do knota świecy topimy pewną ilość tłuszczu, który przy wysokiej temperaturze płomienia rozkłada się na rozmaite produkty, prostsze od tłuszczu ale zawsze podobnie

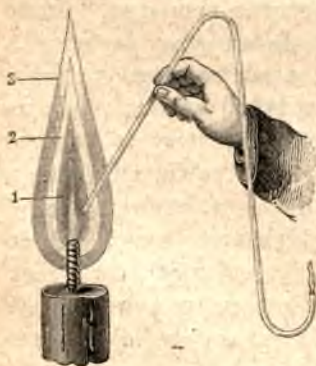


Fig. 11.

jak sam tłuszcz złożone z węgla i wodoru i mające w temp. płomienia stan gazu albo pary. Te ciała lotne stykają się z tlenem i łączą z nim, wydzielając ciepło dostateczne do podtrzymywania całego zjawiska w dalszym ciągu. W miejscu, w którym palenie się odbywa, widzimy przeto słup ciał lotnych łączących się z tlenem — to miejsce właśnie nazywa się płomieniem. Przyglądając się płomieniowi świecy (fig. 11) dostrzedz możemy, że dzieli



się on na kilka okolic, odróżniających się stopniem świetności. Najbardziej wewnętrzną okolicą, otaczającą knot świcy, jest najciemniejsza i składa się z gazów pochodzących z rozkładu tłuszczu i jeszcze niespalonych — umieszczając w tej części płomienia rurkę, możemy gazy z wnętrza płomienia wyprowadzić na zewnątrz i przekonać się, że są one palne. A więc spalanie odbywa się tylko w zewnętrznej części płomienia, tam, gdzie gazy palne mogą się mieszać z dostateczną ilością tlenu atmosferycznego.

Powiedziano wyżej, że związki tlenu z innymi pierwiastkami noszą ogólną nazwę tlenków. Napelniwszy kilka flaszek tlenem, umieśmy na małych łyżeczkach fig. 12 metalowych po kawałku rozmaitych pierwiastków: siarki, węgla, fosforu, sodu, potasu, wszystkie one mogą się palić w powietrzu, ale jeżeli po zapaleniu ich, wniesiemy łyżeczki do flaszek z czystym tlenem, to zjawisko zyskuje niezmiernie na sile i świetności. Siarka np. płonie wspaniałym błękitnym płomieniem, a blask fosforu płonącego w czystym tlenie razi oczy prawie tak silnie jak światło słońca. W tych warunkach, to jest w zamkniętych naczyniach, tlenki wymie-



Fig. 12.

nionych pierwiastków mogą być bliżej zbadane. W istocie kiedy zjawisko się skończy, wlejmy do każdej z flaszek nieco czystej wody i skłóćmy ją, ażeby tlenek temłatwiej się rozpuścił. Woda przybiera wtedy charakterystyczne własności, gdyż staje się roztworem tych różnych tlenków. Roztwór tlenków siarki, węgla i fosforu ma smak kwaśny, albo przynajmniej kwaskowaty i okazuje szczególne działanie na niektóre barwy roślinne: niebieski kolor lakmusu (t. j. wyciągu z pewnego porostu) zamienia na czerwony. Roztwór tlenków potasu i sodu ma smak mydła, a lakmusowi, szzerwienionemu przez tlenki poprzednie, przywraca pierwotną błękitną barwę. Tlenki, których roztwory wodne czerwienią błękitny lakmus, nazywamy kwasowemi, te zaś, które czerwona barwę lakmusową napowrót zamieniają na niebieską — zasadowemi albo alkalicznemi. Pierwsze przy działaniu na wodę tworzą kwasy, a drugie—al-

kalija czyli zasady; jeżeli zaś roztwór kwasu pomieszczy w pewnym stosunku z roztworem zasady, to ich własności wzajemnie się zacierają, zobojętniają, otrzymujemy płyn, którego smak nie jest ani kwaśny ani alkaliczny (mydlany), a oddziaływanie czyli reakcja na lakmus,—obojętna. Taki płyn, niezmieniający barwy lakmusu, ma w roztworze związek zwany solą.

Jeżeli porównamy powyższe objaśnienia z tem co na str. 40. powiedziano o kwasach i solach, to dojdziemy do przekonania, że przez działanie jednych tlenków na wodę powstają związki wodoru, które ten wodór łatwo mogą wymieniać na metal (kwasy), przez działanie drugich — związki metali, które łatwo ustępują swego metalu za wodór kwasów (zasady). Z tlenków tworzą się kwasy i zasady tlenowe (znamy już kwasy, niemające w składzie tlenu: chlorowodór, jodowodór i t. p.) a z ich wzajemnego działania na siebie — sole tlenowe (znamy już sole beztlenowe, chlorek sodu, jodek potasu, fluorek wapnia i t. p.). Sole są ciałami ważnymi we względach praktycznych i naukowych.

### Związki tlenu z wodorem.

## Woda.

Niema ciała bardziej rozpowszechnionego w przyrodzie od wody. W stanie płynnym wypełnia ona zbiorniki na powierzchni ziemi i pod tą powierzchnią, w stanie gazowym jest niezbędną częścią składową naszej atmosfery, w stanie stałym tworzy nagromadzenia lodów pod biegunami i na szczytach gór. We wszystkich tych stanach jednakże nie stanowi ona nigdy ciała jednorodnego w chemicznym znaczeniu, gdyż mieszają się z nią rozmaite materyje i wpływają na jej własności. Do badania naukowego musi być użyta woda zupełnie wolna od wszelkich przymieszek, a więc sztucznie od nich oczyszczona. Woda przechodząc przez warstwy ziemi, spotyka ciała stałe, mniej albo więcej rozpuszczalne, z atmosfery zaś pochłania ciała gazowe. Chcąc ją oczyścić, należy znać własności tych wszystkich przymieszek.

Jeżeli wodę (studzienną, rzeczną, morską) umieścimy w naczyniu szklanem (kolbie), w którego szyjce znajduje się korek przedziurawiony z rurką szklaną, zgiętą jak na obocznym ry-



sunku (fig. 13) i uchodzącą pod dzwonek szklany napełniony całkowicie rtęcią i dnem do góry ustawiony w wanience z tymże

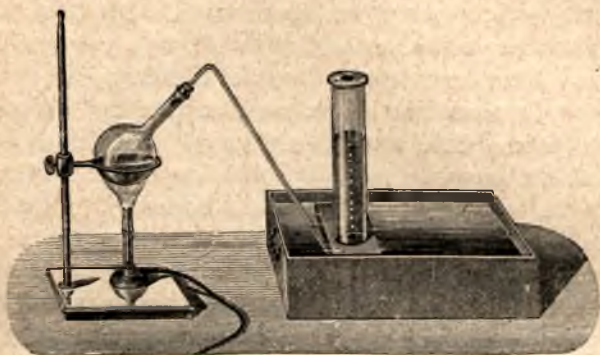


Fig. 13.

samym metalem; jeżeli napełnimy kolbę i rurkę wodą, tak, żeby nie pozostawić zupełnie powietrza; jeżeli na koniec będziemy ogrzewali wodę za pomocą lampki; to przedewszystkiem, skutkiem ogrzania, woda się rozszerzy i część jej przez rurkę dostanie się nad rtęć w dzwonku; następnie na ściankach kolby zauważymy wytwarzanie się pęcherzyków (banieczek) gazu który, gdy więcej się go nazbiera, podobnież przez rurkę uchodzi do dzwonka. Kiedy woda dojdzie do temp. wrzenia, a wydzielanie gazu już się ukończy, możemy wodę przelać do innego naczynia, np. do retorty wyobrażonej na fig. 14, której

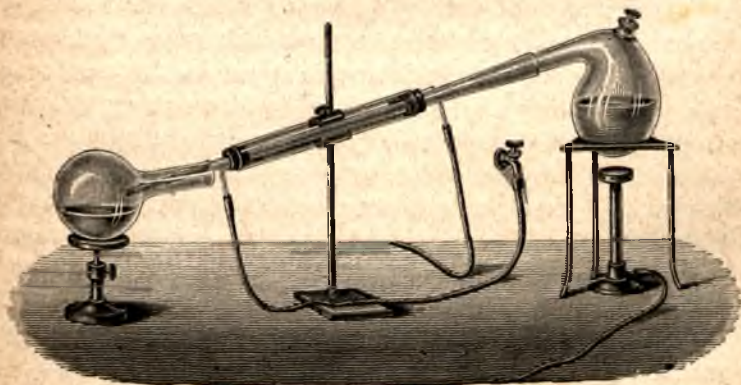


Fig. 14

szyjka wchodzi do t. z. oziębiacza (chłodnicy). Oziębiacz jest to rurka otoczona rodzajem futerału szklanego albo blaszanego przez który ciągle przepływa zimna woda. Para wodna w oziębiaczu skutkiem ochłodzenia skrapla się, t. j. powraca do stanu płynnego. Przeprowadziwszy wrzenie tak długo, żeby cała użyta ilość wody zamieniła się na parę, zobaczymy, że w retorcie pozostaje pewna ilość materij nietlotnych, ziemistych, tworząc na ściankach naczynia powłokę, podobną do tój, którą widzimy w kotłach i samowarach (kamień kotłowy). Poprzednio do dzwonka wypędziliśmy z wody wszystkie gazy, które w niój były rozpuszczone, a teraz w retorcie zostały części nietlotne, środkowa zatem część, która w postaci pary przechodziła przez oziębiacz, jest wolna od tych dwu rodzajów zanieczyszczeń. Podobny sposób oczyszczenia wody bywa praktykowany zawsze, ilekroć idzie o wodę czystą i nazywa się dystylacją. Na większą skalę odbywa się dystylacja w przyrządach metalowych rozmaitej budowy, zwanych najczęściej alembikami. Przy dystylacji wody do celów praktycznych naturalnie nie zbieramy osobno wydzielających się z niój gazów, lecz pozwalamy im ujsć w atmosferę.

Woda dystylowana jest wolna od gazów i ciał stałych nietlotnych, może jednak zawierać w sobie małe ilości zanieczyszczeń pochodzenia organicznego oraz t. z. związków amonijakalnych. Są jednak sposoby oczyszczenia jój i od tych ciał, chociaż używają się tylko w wyjątkowych razach, gdyż woda dystylowana jest już dostatecznie czysta do wszystkich prawie doświadczeń naukowych. Gdyby jednak szło o otrzymanie absolutnie czystej wody, to moglibyśmy ją łatwo przygotować za pomocą tak zwanój bezpośredniej syntezy, t. j. złożenia z pierwiastków. Wiemy, że wodór łączy się z tlenem, tworząc przy tem płomień—jeżeli przygotowujemy zupełnie czysty wodór i takież sam tlen, jeżeli gazy te zmieszamy we właściwym stosunku, to jest na 1 cz. na wagę wodoru użyjemy 8 cz. na wagę tlenu, to mieszanina podobna za ogrzaniem spala się całkowicie, wytwarzając wodę. W doświadczeniu tem jednak jest pewna strona, na którą musimy zwrócić uwagę, a mianowicie: że



wodór, łącząc się z należną ilością tlenu na wodę, wydziela olbrzymią ilość ciepła, ocenioną na 34,452 jednostek ciepła, które rozgrzewają utworzoną parę wodną do nader wysokiej temperatury, a przeto nadają jej bardzo wielką prężność. Połączenie następuje w jednej chwili w całej masie mieszaniny, co sprawia, że naraz tworzy się owa para o wielkiej prężności, która gwałtownie rozszerza się na wszystkie strony, usuwając przed sobą wszelkie przeszkody tamujące takie rozszerzenie. Łączenie się przeto wodoru z tlenem w opisany sposób jest wybuchem, którego skutki mechaniczne są nadzwyczaj potężne—rozrywa on i druzgocze najwytrwalsze naczynia. Gdy utworzona para wodna oziębi się, to następuje jej skroplenie się, przyczem z olbrzymiej stosunkowo jej objętości powstaje nieznaczna ilość płynnej wody, a z tego powodu w powietrzu, w którym się odbywało zjawisko, tworzy się próżnia, do której natychmiast napływa powietrze ze wszystkich stron, co znowu powoduje jego wstrząśnienie, objawiające się hukami. Wszystko to odbywa się w nadzwyczajnie krótkim czasie, w jednym mgnieniu oka.—Mieszanina wodoru z tlenem otrzymała nazwę „mieszaniny piorunującej“. Mieszaninę tę można jednak palić i bez wybuchu, jeżeli postaramy się o to, ażeby tlen z wodorem mieszał się w chwili spalania, a więc jeżeli np. do płomienia wodoru będziemy wdmuchiwać tlen. W takim razie otrzymujemy tylko niezmiernie gorący płomień, tak zwany tleno-wodorowy, którym posługujemy się czasem do topienia niektórych ciał, nietopliwych w innych źródłach ciepła, a między innymi platyny.

W temperaturach pomiędzy 0° a 100° C. woda jest płynem. Poniżej 0° woda posiada stan stały a powyżej 100°—stan gazowy. Przechodząc do stanu stałego, woda układa swoje cząsteczki w pewien prawidłowy sposób, t. j. wytwarza kryształy. Dana objętość woda płynnej wytwarza większą od siebie objętość lodu, skąd możemy wnioskować, że cząsteczki lodu są luźniej ułożone, niż cząsteczki wody. Ażeby takie ułożenie się mogło nastąpić, potrzebny jest jakiś bodziec zewnętrzny, np. wstrząśnienie i dla tego woda, zabezpieczona od wstrząśnień

może być oziębiona znacznie poniżej  $0^{\circ}$  bez utraty stanu plynego. Jeżeli jednak w tym stanie ulegnie najslabszemu nawet wstrząśnieniu, a szczególnie, jeżeli zostanie zetknięta z gotowym kawałkiem lodu, natychmiast zamarza w całej masie, a temp. jej podnosi się do  $0^{\circ}$ . Gdybyśmy wodę zamknęli w przestrzeni, któraby przez nią była doskonale wypełniona i której ściany byłyby dostatecznie wytrzymałe, to również moglibyśmy ją ochłodzić znacznie poniżej  $0^{\circ}$  bez zamrożenia.—Powiadamy, że punkt wrzenia wody leży przy  $100^{\circ}$  C.; lecz wrzenie, to jest wytwarzanie pary, której prężność jest równa działającemu ciśnieniu atmosferycznemu, zależy od tego właśnie ciśnienia, tak że p. wrz. przy  $100^{\circ}$  C odpowiada tylko ciśnieniu normalnemu 760 m. m.—jeżeli ciśnienie jest inne i p. wrz. jest inny. Tak np. pod ciśnieniem około 92 mm. woda wre przy  $50^{\circ}$  C a pod ciśnieniem 1520 mm. ( $2 \times 760$ ) — przy  $120,6^{\circ}$  C.; jeżeli ciśnienie wynosi tylko 4,6 mm. to woda wre przy  $0^{\circ}$ , czyli przy swoim punkcie krzepnięcia. W miarę więc zmian ciśnienia, zmienia się p. wrz. wody i odwrotnie—im p. wrz. wyższy — tem para posiada większą prężność.—Ażeby stopić lód, należy jego cząsteczkom nadać taki rodzaj ruchu, jaki jest właściwy cząsteczkom wody—ruch ten powstaje przez zamianę pewnej ilości ciepła użytego do topienia lodu. Ta ilość ciepła zwana ciepłem właściwym topliwości lodu, wynosi 79 jednostek ciepła. Ażeby wodę zamienić na parę, trzeba jej cząsteczki wprowadzić w ruch, cechującą cząsteczki pary, a w tym celu zużyć należy 536 jednostek ciepła. A więc kilogram lodu mającego  $0^{\circ}$  topiąc się obniża temperaturę kilograma wody o 79 stopni, albo temp. 79 kilogr. wody o 1 stopień, a kilogram pary, mającej  $100^{\circ}$ , skraplając się podwyższa temp. 536 kg. wody o 1 stopień, albo temp. 5,36 kg. wody o 100 stopni, albo temp. 53,6 kg. wody o 10 stopni i t. d. Na tych własnościach wody i pary wodnej opierają się liczne zastosowania tych ciał: w istocie dla zamiany na parę wody trzeba zużyć wiele ciepła, stąd woda chłodna jest doskonałym środkiem ochładzającym i przewyższa w tym względzie wszystkie inne gazy, których ciepło właściwe parowania jest niższe; i odwrotnie, chcąc skroplić parę wodną, należy jej odjąć aż 536 jednostek ciepła, które mogą być zużyte albo w formie



ciepła i ogrzać daną materiją, albo w formie ruchu i wykonać olbrzymią pracę mechaniczną.

Pod wpływem ciepła, woda jak wszystkie rodzaje materji, zmienia objętość. Jest rzeczą bardzo ważną i godną uwagi, że najmniejszą objętość zajmuje ona nie w stanie stałym lecz nieco powyżej punktu swego krzepnięcia, a mianowicie przy temp.  $4^{\circ}\text{C}$ . To minimum objętości stanowi rzecz prosta zarazem maximum gęstości wody. Zatem lód ma większą objętość, niż woda, z której się utworzył (jedna objętość wody, mającej  $0^{\circ}$ , daje 1,09082 objętości lodu, mającego  $0^{\circ}$ ), podczas gdy ciężar właściwy lodu jest mniejszy niż wody (przy  $0^{\circ} = 0,91674$ ). Następstwa tych własności są nieskończenie ważne dla całego gospodarstwa przyrody. Ponieważ woda marznąc powiększa swą objętość, a powiększeniu temu żadna siła nie potrafi postawić oporu, przeto lód rozsadza skały, w których szparach się tworzy. Woda, wszędzie na ziemi obecna, wsiąka w najdrobniejsze szczeliny kamieni, a marznąc w czasie zimy powoduje ich kruszenie się i sprawia, że czynniki chemiczne łatwiejszy do nich przystęp znajdują. Tym sposobem z kamiennych utworów powstaje ziemia rodzajna skutkiem przemian, których inne szczegóły poznamy jeszcze następnie. Z drugiej strony mniejszy od wody c. wł. lodu powoduje, że ten ostatni pływa po wodzie, a jako zły przewodnik ciepła, chroni ją od zamrznięcia w całej masie. Obliczono, że gdyby lód tonął a skutkiem tego wszystkie zbiorniki wody zamarzyły aż do dna, to ciepło słoneczne nie wystarczyłoby do stopienia tej masy, jakkolwiek w przeważnej części ciągle w tym celu zużywałoby się, a nasza planeta tracąc warunki niezbędne dla żyjących na niej organizmów, wkrótce stałaby się bryłą pustynną i nieożywioną.

Czysta woda jest płynem w cienkiej warstwie bezbarwnym, ale warstwy znaczniejszej grubości okazują wspaniałe zabarwienie zielono niebieskie. To zabarwienie jest szczególnie wyraźne i piękne w jeziorach tatrzańskich, których woda jest nieraz tak czysta jak dystylowana. Czysta woda nie ma zapachu, a smak jej jest mdły i nieprzyjemny, zowiemy ją „miękką“ a za napój używamy wody „twardej“ mającej w rozpuszczeniu pewne ciała mineralne (związki wapniowe, chlerek sodu i gazy z atmosfery).

Rozmaite materyje, które nam się wydają suchemi, mają jednak w sobie mechanicznie uwięzioną wodę. Tak np. pozornie suchy piasek, papier i t. p. umieszczone w rurce szklanej z jednego końca zasklepionej i poddane słabemu ogrzaniu, wydzielają z siebie parę wodną, która skrapla się w nieogrzanych częściach rurki jako widzialna rosa. Tak samo jeżeli oziębimy pozornie suche powietrze, wydziela ono parę wodną w sobie zawartą, osadzając ją jako rosę na ochładzających przedmiotach. Woda przenika wszystkie materyje, tworząc w nich wilgoć, a jej cząsteczki silnie przylegają do cząsteczek owych materyj, tak, że czasami trudno bywa wilgoć oddalić, czyli wysuszyć daną materyję. W niektórych razach dla wysuszenia ogrzewamy ciało do punktu wrzenia wody lub nieco wyżej, ażeby wodę zamienić na parę; jeżeli to nie wystarcza lub suszone ciało nie znosi bez rozkładu wyższej temp. umieszczamy je w przestrzeni zamkniętej, gdzie obok znajdują się materyje szczególnie chciwie przyciągające wilgoć, t. zw. higroskopijne, do których należą np. kwas siarczany, chlorek wapnia i pięciotlenek fosforu; takiemu sposobowi suszenia dopomaga rozrzedzenie atmosfery owęj zamkniętej przestrzeni. Płyny uwalniamy od wilgoci przez kłócenie z ciałami higroskopijnemi a dla osuszenia gazów przeprowadzamy je przez rurki i rozmaite inne przyrządy temi ciałami napełnione; w obu tych razach należy wybierać takie ciała higroskopijne, któreby nie działały chemicznie na płyn lub gaz poddawany suszeniu.

Rozmaite materyje rozpuszczają się w wodzie, to jest cząsteczki ich rozdzielają się równomiernie między cząsteczkami wody, przez co powstaje mieszanina, mająca jednak zewnętrzne pozory ciała jednorodnego. Zwykle pod nazwą rozpuszczania rozumiemy mieszanie się ciał stałych z wodą (a także z innymi płynami), rozpuszczanie się płynów jednych w drugich nazywamy ich mieszaniem się, a rozpuszczanie się gazów w płynach—ich pochłanianiem czyli absorpcją; ścisłej jednak różnicy pomiędzy temi wyrazami nie mamy potrzeby zachowywać. Materyja, która rozpuszcza, nazywa się rozpuszczalnikiem, a produkt rozpuszczenia roztworem.

Przedewszystkiem zastanowić się musimy, z jakim zja-



wiskiem mamy tu do czynienia, z fizycznym czy chemicznym? Jeżeli rozpuścimy sól kuchenną w wodzie, a następnie pozwo-  
lmy, żeby woda zamieniła się na parę i ustąpiła takim sposo-  
sobem z roztworu, to jako reszta po odparowaniu pozostaje nie-  
zmieniona sól ze wszystkimi swymi własnościami. Jeżeli pa-  
rę wodną, uchodzącą z tego roztworu, skroplimy, to przekona-  
my się, że i woda żadnej nie podległa zmianie. Zjawisko za-  
tem nie zmienia własności zasadniczych materji i z łatwością  
możemy znieść jego następstwa — jest więc zjawiskiem fizycz-  
nym. Jeżeli jednak zwrócimy uwagę na stosunki ilościowe roz-  
puszczających się ciał, to spostrzeżemy, że ulegają one pewnym  
ograniczeniom. Dana ilość wody rozpuszcza w sobie tylko da-  
ną ilość ciała stałego — nie więcej. Do pewnej ilości wody mo-  
żemy więc dodawać tylko pewną ilość soli, nadmiar zaś pozos-  
tanie nierozpuszczonym; przeciwnie zaś do danej ilości roztwo-  
ru soli możemy dolewać nieograniczoną ilość wody, nienarusza-  
jąc jednorodności roztworu. Rozpuszczalność zatem podlega  
prawu stosunków stałych ale tylko w jednym kierunku, to  
jest co do ilości materji, która się rozpuszcza — ilość rozpusz-  
czalnika jest nieograniczona. W każdym jednak razie ta sta-  
łość stosunku, chociaż tylko jednostronna, zbliża zjawiska roz-  
puszczania do zjawisk chemicznych. Należy dodać, że stosunek  
między ilością rozpuszczającą się materji stałej a rozpuszczal-  
nika zależy także w większej części wypadków od temperatu-  
ry. Ilość ciała stałego, rozpuszczalną w 100 cz. na wagę wo-  
dy, nazywamy współczynnikiem rozpuszczalności. Dla znacznej  
liczby ciał stałych współczynnik rozpuszczalności wzrasta razem  
z podwyższaniem się temperatury. Tak np. 100 cz. wody przy  
0° rozpuszczają 13,3 cz. saletry zwyczajnej (azotanu potasu)-  
przy 50°—86 cz. a przy 100°—247 cz. Rzadziej spotykamy ciała  
których współczynnik rozpuszczalności nie zależy od temp. i do  
takich należy sól kuchenna, która prawie jednakowo rozpuszcza  
się w wodzie zimnej i gorącej. Najrzadsze wreszcie zjawisko  
stanowią ciała stałe trudniej rozpuszczalne w wodzie gorącej  
niż zimnej. A zatem dla większości ciał stałych współczynnik  
rozpuszczalności jest inny przy każdej temperaturze.

Rozpuszczeniu towarzyszy przejście ciała stałego do stanu,  
płynnego, które się zaznacza zwiększeniem ruchliwości cząste-

czek. Dlatego przy rozpuszczeniu następuje pochłonięcie ciepła czyli obniżenie temperatury roztworu. Sól kuchenna, cukier, saletra, wrzucone do wody, oziębiają ją dosyć wyraźnie; azotan amonu może obniżyć temp. wody o  $17^{\circ}$ , rodanek potasu—o  $20^{\circ}$ . Takie roztwory używają się nawet do sztucznego oziębiania. Zdarza się jednak i odwrotne zjawisko: za wrzuceniem do wody ciała stałego następuje podwyższenie się temp; taki wypadek ma miejsce z gipsem palonym, z wapnem palonym i t. p., eż jest on następstwem już nie rozpuszczania, ale zupełnie innego rodzaju zjawisk, o których wkrótce mówić będziemy.

Wiele płynów także rozpuszcza się w wodzie, przyczem jedne z nich rozpuszczają się we wszelkich stosunkach, czyli ulegają mieszaniu się we właściwym znaczeniu słowa, inne mają określone współczynniki rozpuszczalności. Przykładem pierwszych może być spirytus—drugich eter. Przy mieszaniu się płynów z wodą częstokroć zauważyć się daje zmniejszenie objętości.

Nakoniec co do gazów, to i one rozpuszczają się w wodzie, ulegając przytem ciekawym prawom. Rozpuszczalność gazu w wodzie zależy nie tylko od jego natury, lecz także od temp. i ciśnienia. W ogóle współczynnik rozpuszczalności gazu (który wyraża się w objętościach, nie zaś w jednostkach wagowych, jak przy ciałach stałych) jest pewną wielkością dla każdego gazu odrębną, lecz która sama przez się nie określa ilości gazu rozpuszczającego się w wodzie, ponieważ ilość ta zwiększa się w miarę wzrostu ciśnienia a zmniejsza się w miarę wzrostu temp. Gazy łatwo skraplające się mają pospolicie większe współczynniki rozpuszczalności od tych, które trudniej przyjmują stan skupienia płynny.

Wiadomo, że gips palony, pomieszany z wodą, daje ciasto, które jednak wkrótce wysycha i twardnieje. Jeżeli weźmiemy 34 cz. na wagę gipsu, oblejemy wodą, a po stwardnieniu wysuszemy, to znajdziemy, że ciężar wzrósł o 9 jednostek wagowych—otrzymamy 43 cz. na wagę. Łatwo także sprawdzić, że przy mieszaniu gipsu z wodą masa się ogrzewa. Jeżeli weźmiemy 53 cz. na wagę sody palonej (kalcynowanej), rozpuścimy ją w wodzie (przyczem także wydziela się ciepło) i roztwór oziębimy do  $-20^{\circ}$ , to wydzieli się ciało krystaliczne (a), którego ciężar będzie wynosił 188 jednostek wagowych. To ciało pozostawione przy temperaturze  $+15^{\circ}$ , topi się, wytwarza płyn



z którego następnie wydzielają się kryształy (b) innej formy niż poprzednie i ważące tylko 143 jednostek wagowych. Rozpuszczone w wodzie te kryształy dają roztwór, który przy pewnych warunkach wydziela znowu inne kryształy (c), ważące 116 jednostek wagowych. Przez ogrzanie tych ostatnich do temp.  $34^{\circ}$  otrzymujemy 98 cz. na wagę jeszcze innych kryształów (d), a na koniec przez ostrożne ogrzewanie kryształów, tworzących się przy  $+ 15^{\circ}$ , powstaje proszek (e) ważący 62 jednostek wagowych. Zestawmy te rezultaty:

53 części na wagę sody kalcynowanej może wydać:

- ( $53+9=$ ) 62 części na w. proszku (e),
- ( $53+5\times 9=$ ) 98 cz. na w. kryształów (d),
- ( $53+7\times 9=$ ) 116 cz. na w. kryształów (c),
- ( $53+10\times 9=$ ) 143 cz. na w. kryształów (b) i
- ( $53+15\times 9=$ ) 188 cz. na w. kryształów (a).

Jedna i ta sama ilość sody kalcynowanej, zależnie od warunków, przy jakich odbywa się jej wydzielenie z roztworu wodnego, daje rozmaite ilości na wagę kryształów. Te ostatnie zawierają więc w sobie wodę co może być dowiedzione zapomocą ich ogrzewania, gdyż wtedy wyraźnie wydzielają parę wodną, lecz zawierają ją w ilości określonej na wagę. Gips i soda są to więc ciała, które z wodą wchodzi w pewnego rodzaju związki, odległe prawnu stałości stosunków. Woda w podobny sposób połączona zowie się wodą krystalizacyi, ponieważ przyłącza się do ciał stałych w chwili ich wydzielenia się z roztworów w postaciach krystalicznych. Jest ona połączona chemicznie z materją soli, gdyż wchodzi w ilości określonej, przy łączeniu się jej z ciałem stałym wydziela się ciepło, własności jej zmieniają się w znacznym stopniu (przestaje być płynem w zwykłej temp.), a często obecność takiej wody zmienia także i własności połączonej z nią materji (siarczan miedzi bez wody krystalizacyi jest biały, z wodą—szafirowy, chlorek kobaltu—bez wody błękitny, z wodą—czerwony). Lecz połączenie to jest nietrwałe—woda krystalizacyi w wielu razach paruje wprost przy zwykłej temp., przyczem kryształy tracą swoją postać i najczęściej rospadają się na proszek, wietszej, zwykle może być wydalona przez ogrzewanie do  $100^{\circ}$ , a tylko w niektórych wypadkach bywa uporczywiej zatrzymywana.

Wapno palone zetknięte z wodą zagrzewa się bardzo silnie, aż do tego stopnia, że może w ciemności świecić. Nazywamy to gaszeniem albo lasowaniem się wapna i wiadomo, że wapno zgaszone ma inne własności, niż niegaszone. 28 cz. na w. wapna palonego gasi się 9 częściami na w. wody i powstaje 37 cz. na w. wapna lasowanego. Te 9 cz. wody nie dają się od wapna lasowanego oddzielić przez ogrzanie do  $100^{\circ}$ , lecz dopiero przez działanie temp. daleko wyższej. 80 cz. na w. trójtlenku siarki (32 cz. siarki, 48 cz. tlenu) łączą się w podobny sposób z 18 cz. na w. wody, wytwarzając 98 cz. kwasu siarczanego, z którego ogrzewaniem wcale wody wydzielić nie można. 94 cz. na w. tlenku potasu (78 cz. potasu, 16 cz. tlenu) łączą się z 36 cz. na w. wody, dając 130 cz. potażu gryzącego, który ulatnia się przy temp. białego żaru (około  $1000^{\circ}$ ) nietracąc wody. Wapno lasowane ma naukową nazwę wodanu wapnia, kwas siarczany jest wodanem trójtlenku siarki, a potaż gryzący—wodanem potasu. Wodany są to związki wody z rozmaitemi ciałami, odznaczające się wielką trwałością, wydzielające przy swoim powstawaniu ciepło i mające skład jaknajściślej określony a własności zupełnie odmienne od wody i materij z nią połączonych.

Rostwory, związki z wodą krystalizacyi i wodany mogą być uważane za trzy stopnie przejścia od prostej mieszaniny do związku chemicznego. W pierwszych prawo stałości stosunków działa tylko w jednym kierunku i ulega modyfikacyjom pod wpływem temperatury; w drugich działanie jego jest obustronne, ale temp. i inne warunki fizyczne mogą nań jeszcze wpływać; w trzecich prawo to występuje z całą swą siłą. Z gradacyi powyższej wynika, że pomiędzy zjawiskiem mechanicznego pomieszania a związku chemicznego istnieją stopnie pośrednie. Na każdym kroku spotykamy w naukach przyrodzonych podobne fakty, dowodzące, że przeskoków niema w naturze, a klasyfikacyje i rozgraniczenia są dziełem umysłu ludzkiego.

Na str. 24 niniejszej książki było powiedziane, że woda ulega rozkładowi pod wpływem prądu galwanicznego. Pamiętamy, że przy tem wytwarzają się z wody dwie objętości wodoru i jedna objętość tlenu. Jedna objętość tlenu waży 16 ra-



zy więcej od 1 objętości wodoru, a zatem woda rozkłada się z 2 cz. na w. wodoru i 16 cz. na w. tlenu. Skład taki będzie ściśle dowiedziony, jeżeli przez połączenie wymienionych ilości wodoru i tlenu potrafimy otrzymać wodę, czyli, jeżeli potrafimy wykonać jej syntezę. W tym celu możemy się posłużyć następującą metodą: Mięszaninę gazów, wydzielających się przy elektrolizie wody, wprowadzamy do eudyjometru (fig. 15), to

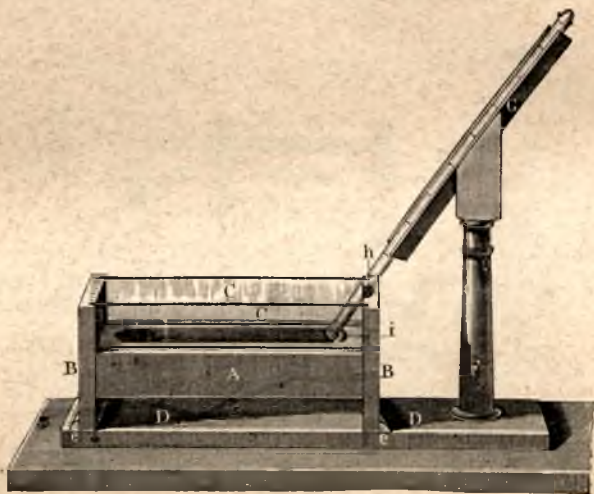


Fig. 15.

jest do rurki zasklepionej w jednym końcu, podzielonej na części równej objętości i w której tuż pod częścią zasklepioną są wlutowane dwa druciki platynowe, wewnątrz zbliżone do siebie, lecz nie stykające się wzajemnie, a nazewnątrz zgięte w oczka. Eudyjometr przed doświadczeniem był w całości napełniony rtęcią i ustawiony w waniencie z tymże samym metalem. Po napełnieniu mieszaniną gazów, oczka drucików łączymy z przewodnikami cewki indukcyjnej, albo z uzbrojeniami naładowanej butelki lejdejskiej, tak, żeby przez mieszaninę przeskoczyła iskra elektryczna. Wywołuje ona połączenie się gazów i na wewnętrznych ściankach eudyjometru ukazują się kropelki wody, lecz gazy znikają zupełnie. Jeżeli do mieszaniny gazów

przed doświadczeniem dodamy jednego z nich w nadmiarze, to przekonamy się, że nadmiar ten nie zostanie połączony. A więc do utworzenia (syntezy) wody potrzebne są dwie objętości wodoru i jedna objętość tlenu.

Tlennik miedzi (63 cz. miedzi, 16 cz. tlenu), ogrzany w atmosferze wodoru, ulega zjawisku zastąpienia miedzi przez wodór. Tworzy się woda i miedź metaliczna. Jeżeli zważoną ilość tlenniku miedzi, np. 100 gramów umieścimy w kulce F

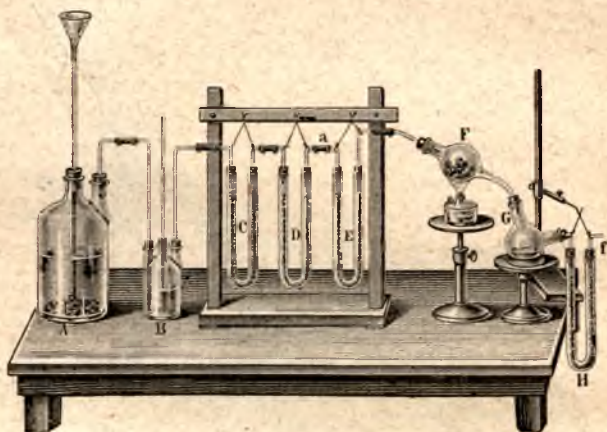


Fig. 16.

ze szkła trudnotopliwego i ogrzewając ją będziemy (fig. 16), przez nią przepuszczać strumień wodoru, wytworzonego w przyrządzie A, a oczyszczonego w przyrządach B, C, D, E, to skutkiem wspomnianego zastąpienia utworzy się woda, którą zatrzymamy w kulce G i rurce H, napełnionej ciałami higroskopijnymi; kulka ta i rurka były zważone przed doświadczeniem. Kiedy cała ilość tlenniku miedzi ulegnie zupełnej redukcji, miedź i części przyrządu z wodą ważymy po raz drugi. Miedź waży 79,7469 grama, a części przyrządu, które zatrzymały wodę zyskały 22,7534 grama.

100 gr. tlenniku miedzi mniej 79,7469 gr. miedzi metalicznej = 20,2531 gr. tlenu, a odejmując tę ilość od wagi utworzonej wody: 22,7534 gr. wody mniej 20,2531 gr. tlenu = 2,5003



gr., znajdziemy, że na utworzenie wymienionej ilości wody, potrzeba było 2,5003 gramów wodoru. Zatem

$$22\ 7534 \text{ cz. na w. wody składają się z } \left\{ \begin{array}{l} 20,2531 \text{ cz. na w. tlenu} \\ 2,5003 \text{ cz. na w. wodoru} \end{array} \right. , \text{ czyli}$$

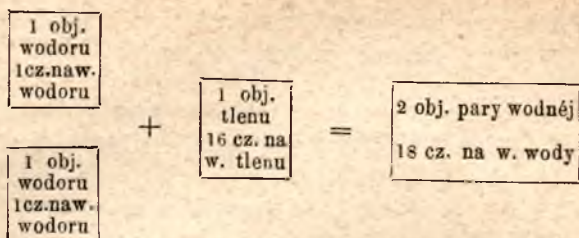
$$100 \text{ cz. na w. wody składają się z } \left\{ \begin{array}{l} 88,864 \text{ cz. na w. tlenu} \\ 11,136 \text{ cz. na w. wodoru} \end{array} \right. , \text{ czyli}$$

$$(\text{w liczbach przybliżonych}) 9 \text{ cz. na w. wody skl. się z } \left\{ \begin{array}{l} 8 \text{ cz. na w. tlenu} \\ 1 \text{ cz. na w. wodoru.} \end{array} \right.$$

Łącząc teraz wypadki obu sposobów syntezy wody w jedno, możemy powiedzieć, że 2 objętości wodoru = 2 cz. na w. wodoru łączą się z 1 objętości tlenu = 16 cz. na w. tlenu.

Metodę eudyjometryczną syntezy wody zmienimy teraz w taki sposób, ażeby utworzona woda nie mogła przyjąć stanu płynnego, lecz zachowała stan pary czyli gazu. W tym celu potrzebujemy tylko eudyjometr umieścić w przestrzeni ogrzanej do 100° albo nieco powyżej, a pamiętając, że będzie nam teraz szło o gazy potrzebujemy także ściśle poznać ciśnienie barometryczne i temp. gazów, oraz zapomocą rachunku sprowadzić ich objętości do normalnych warunków fizycznych. Z temi wszystkimi ostrożnościami odmierzamy w eudyjometrze np. 20 centymetrów sześciennych wodoru i 10 ctm. sz. tlenu i przepuszczamy iskrę elektryczną. Przy temperaturze doświadczenia para wodna nie skrapla się, lecz pozostaje gazem i zajmuje objętość dwudziestu ctm. sześć. Z 30 ctm. sz. mieszaniny gazów otrzymaliśmy 20 ctm. sz. pary wodnej, czyli z 3 obj. mieszaniny (2 obj. wodoru, 1 obj. tlenu) 2 obj. związku w stanie lotnym.

Przy chlorowcach widzieliśmy, że objętość związku była równa sumie objętości pierwiastków — przy wodzie pierwsza wielkość jest mniejsza od drugiej. W pierwszym razie połączenie się pierwiastków (chlorowców z wodorem) odbywa się bez zagęszczenia, w obecnym (połączenie się wodoru z tlenem) z zagęszczeniem o  $\frac{1}{3}$ : Zapomocą prostokątów można ten wypadek przedstawić w sposób następujący:

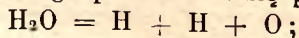


Odrzucając zaś prostokąty:



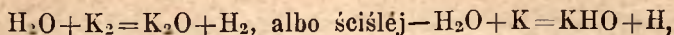
w tem znaczeniu, jakie dla jednostki wodorowej i symbolów chemicznych przyjęto na str. 51.

Na mocy powyższych doświadczeń i rozumowań skład wody wyrażamy przez formułę czyli wzór  $\text{H}_2\text{O}$ . Wzór ten streścza w sobie następujące wiadomości: wyraża on dwie objętości wody w stanie pary, które utworzyły się z 2 obj. wodoru ( $\text{H}_2$ ) i 1 obj. tlenu (O); wyraża, że dwie obj. pary wodnej są 18 razy cięższe od 1 obj. wodoru, gdyż utworzyły się z 2 cz. na wagę (które znaczą to samo co 2 obj.) wodoru i 16 cz. na wagę tlenu (gdyż 1 obj. tlenu jest 16 razy cięższa od 1 obj. wodoru); wyraża dalej najmniejszą ilość wody, jaka utworzyć się może, która więc jest 18 razy cięższa od tej wielkości, jaką poprzednio (na str. 51) nazwaliśmy jednostką wodorową; wskazuje nakoniec pewną różnicę własności chemicznych tlenu od chlorowców, gdyż tamte, łącząc się z wodorem, przybierały równą swojej objętość tego pierwiastku, gdy tlen przyłącza dwa razy większą. Możemy teraz, zapomocą równań chemicznych, przedstawić, w sposób zupełnie ścisły a zarazem krótki, rozmaite przemiany chemiczne, którym woda ulega, a które poprzednio były opisywane raczej z jakościowej niż z ilościowej ich strony. Tak np. rozkład wody przy działaniu ciepła albo prądu galwanicznego przedstawia się przez równanie:

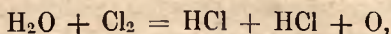


podstawienie wodoru przez potas (znak K od nazw. łac. kalium):

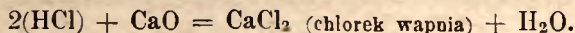




ponieważ przy zwykłych warunkach tylko jedna objętość wodoru zostaje zastąpiona w wodzie przez potas i wytwarza się związek KHO zwany wodanem potasu; podstawienie tlenu przez chlor (Cl) wyraża się zapomocą równania:

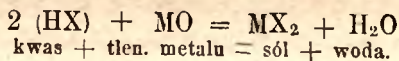


skąd widzimy, że 2 obj. pary wodnej i 2 obj. chloru przy téj przemianie dają 4 obj. chlorowodoru (HCl) i 1 obj. tlenu; sztuczne tworzenie się wody przez podwójną wymianę pomiędzy kwasem a tlenkiem metalu np. wapnia (Ca) wyrazimy przez:

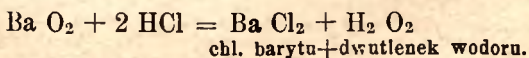


#### Woda utleniona czyli dwutlenek wodoru.

Przytoczone przed chwilą równanie, wyrażające tworzenie się wody przy działaniu chlorowodoru na tlenek wapnia, może być uogólnione. Tlenek jakiegokolwiek metalu (M) z jakimkolwiek kwasem (kwasy zawierają w sobie zawsze wodór; oznaczając to, co oprócz wodoru znajduje się w kwasie przez X możemy kwasy wogóle przedstawiać zapomocą wzoru HX ulega podwójnej wymianie, wydając wodę i sól:



Znamy jednak metale, które, oprócz tlenków, tworzą jeszcze inne związki z tlenem, zwane dwutlenkami. Tak np. znamy tlenek wapnia Ca O i dwutlenek wapnia Ca O<sub>2</sub>, tlenek barytu Ba O i dwutlenek barytu Ba O<sub>2</sub>. O tym ostatnim wspomniano już dawniej, jako o materyjale do wytwarzania tlenu. Dwutlenek barytu z chlorowodorem ulega podwójnej wymianie, której produktami są chlorek barytu (sól) i dwutlenek wodoru:



Między dwutlenkiem wodoru a wodą jest taka różnica, jak między dwutlenkiem a tlenkiem barytu. Na 2 obj. wodoru woda zawiera 1 obj. tlenu a dwutlenek wodoru — 2 objętości. Z powodu takiego składu, przedstawiającego jakoby wodę połączoną z tlenem, dwutlenek wodoru otrzymał także nazwisko wody utlenionej.

Woda utleniona w stanie bardzo słabego roztworu, o ile się zdaje, dość często zdarza się w przyrodzie. Woda deszczowa i śnieg mianowicie mają zawierać w sobie małe ilości tego związku. W pracowniach otrzymuje się w stanie czystym z dwutlenku barytu i chlorowodoru albo jakiego innego kwasu. Stanowi ona płyn bezbarwny, mniej ruchliwy niż woda i cięższy prawie  $1\frac{1}{2}$  raza od tej ostatniej; zapachu nie ma, a smak nieprzyjemny, cierpki. Dwutlenek wodoru nie został dotychczas zamrożony—wiadomo tylko, że nie krzepnie jeszcze przy  $-30^{\circ}$ ; również nie ulega wrzeniu, ponieważ przy ogrzewaniu rozkłada się na tlen i wodę. Rozkład taki odbywa się zwolna już przy temp. zwyczajnej, a przy  $100^{\circ}$  jest bardzo szybki—tlen wydzielają się niekiedy tak gwałtownie, że aż wybuch następuje. 1 ctm. sz. dwutlenku wodoru wydziela przy normalnych warunkach 477 ctm. sz. tlenu. Jeszcze łatwiej rozkłada się dwutlenek wodoru w zetknięciu z ciałami, które wydzielający się z niego tlen mogą przyłączyć do siebie. Różne ciała sprzyjają podobnemu rozkładowi, tak np. czarny siarek ołowiu (ołów, siarka) przyłącza tlen z dwutlenku wodoru, dając biały siarczan ołowiu (ołów, siarka, tlen), czerwony kwas chromowy zachowuje się podobnie, dając niebieski kwas nadchromowy, bogatszy w tlen i t. d. Dwutlenek wodoru jest przeto ciałem utleniającem.

Na tej własności opiera się ciekawe zastosowanie dwutlenku wodoru do odnawiania starych szerniałych obrazów olejnych. Farby olejne zawsze zawierają w sobie związki ołowiu, a w powietrzu (szczególniej w mieszkaniach) znajdują się związki siarkowe, które w farbie olejnej zwolna wytwarzają czarny siarek ołowiu. Przez obmycie wodą utlenioną związek ten utlenia się na biały siarczan ołowiu, a wtedy obraz powraca do swoich barw pierwotnych.

Ponieważ dwutlenek wodoru łatwo się rozkłada, uważamy go przeto za związek nietrwały, a ponieważ przy rozkładzie



wydziela połowę zawartego w sobie tlenu, wnioskujemy przeto, że ta połowa jest mniej trwale połączona z wodorem, aniżeli druga. Takich związków nietrwałych poznamy następnie znaczną liczbę; tu wspomnimy tylko, że pomiędzy związkami tlenu znamy wiele, podobnych z nietrwałości do wody utlenionej—do takich między innymi należą tlenki metali szlachetnych. Otóż jest rzeczą ciekawą, że nietrwałość wody utlenionej usposabia do rozkładu rozmaite tlenki metali, tak, że kiedy zetkniemy z nią np. tlenek srebra, to następuje wydzielenie tlenu i z wody utlenionej i z tlenku srebra a w rezultacie pozostaje srebro metaliczne i woda zwyczajna. Podobnie nadmanganian potasu (sól złożona z manganu, potasu i tlenu) pod wpływem dwutlenku wodoru traci część tlenu i przechodzi w mieszaninę tlenku manganu i wodanu potasu a współcześnie dwutlenek wodoru zamienia się na wodę. Tak więc dwutlenek wodoru może wpływać na stratę tlenu w pewnych jego związkach, czyli może działać sposobem odtleniającym.

Centymetr sześć. dwutlenku wodoru waży 1,4520 grama i przy zupełnym rozkładzie wydziela 477 ctm. sz. tlenu, która to ilość waży 0,6852 grm.; pozostaje 0,7668 grm. wody, złożonej w  $\frac{16}{18}$  z tlenu a w  $\frac{2}{18}$  z wodoru; dochodząc ilości wodoru i tlenu w tych 0,7668 grm. wody, otrzymujemy dla pierwszego 0,0816 grm. a dla drugiego 0,6852 gr. Widzimy z tego, że dwutlenek wodoru ma w składzie swoim dwa razy więcej tlenu niż woda.

#### Uwagi nad związkami tlenu z wodorem.

Przy opisie związków wodoru z chlorowcami widzieliśmy, że każdy z tych ostatnich wytwarza tylko jeden związek z wodorem. Ze sposobów tworzenia się tych związków, z rozkładów oraz ze zjawisk podstawienia, jakim ulegać mogą, wyprowadziliśmy wniosek, że skład ich jest stały, to jest, że powstają one zawsze z jednakowych ilości stosunkowych swych pierwiastków. Umówiliśmy się przeto, że dla ułatwienia przyjmiemy raz nazawsze za jednostkę porównawczą tę ilość względną wo-

doru na wagę, która wchodzi do składu związków i cztery związki wodoru z chlorowcami uznaliśmy za złożone: fluorowodór z 19 fluoru na 1 cz. wodoru, chlorowodór z 35,5 cz. chloru na 1 cz. wodoru, bromowodór z 80 cz. bromu na 1 cz. wodoru a jodowodór ze 127 cz. jodu na 1 cz. wodoru. Jako cechę równoległą przyjąć musimy stałość składu we względnie objętościowym i w rzeczy samej, związki wodoru z chlorowcami tworzyły się z równych objętości pierwiastków, przyczem objętość związku była równa sumie objętości części składowych.

Z rozkładów i syntez wody wyprowadzić możemy najzupełniejsze potwierdzenie powyższych prawidłowości, które zresztą już a priori rozszerzyliśmy na wszystkie zjawiska chemiczne. W wodzie na dwie cz. na w. wodoru znajduje się zawsze sześćnaście cz. na w. tlenu, zatem stosunek pomiędzy ilościami pierwiastków, w skład wody wchodzących, jest stały. Stosunek ten 2 : 16 jest widocznie taki sam jak 1 : 8, nie nadajemy mu jednak nigdy tej ostatniej formy, gdyż wiemy, że woda tworzy się z 2 obj. wodoru i 1 obj. tlenu, która waży 16 razy więcej niż 1 obj. wodoru. Przyjmując, że w składzie wody jest 8 części na wagę tlenu, musielibyśmy wprowadzić do rozumowania  $\frac{1}{2}$  objętości tlenu, co byłoby przeciwne zastrzeżeniu, podanemu na str. 51. Stałość stosunków powtarza się jaknajściślej i przy uwzględnieniu składu objętościowego wody, gdyż zawsze 2 obj. jej pary okazują się złożone z 1 obj. tlenu a 2 obj. wodoru.

Istnienie dwutlenku wodoru na pierwszy rzut oka zdaje się jakoby przeczyło prawu stałości stosunków. Jeżeli bowiem tlen z wodorem zawsze ma się łączyć w stosunku 16 do 2, to jakże istnieć może związek tych samych pierwiastków, zawierający je w innym stosunku? Podobnego rodzaju wrzekomych wyjątków od prawa stałości stosunków poznamy w naszym wykładzie bardzo wiele i zobaczymy, że istnieje bardzo wiele pierwiastków, które z innymi pierwiastkami tworzą więcej niż po jednym związku. Przekonamy się jednak, że ile razy pewien dany pierwiastek, oprócz związku z drugim pierwiastkiem odpowiadającego prawu stałości stosunków, tworzy jeszcze dwa, trzy, cztery i t. d. inne związki, to ilości drugiego pierwiastku w tych związkach są dwa, trzy, cztery i t. d. razy większe, niż



w owym pierwszym. Tak jest właśnie i w dwutlenku wodoru na 2 cz. na w. wodoru woda zawiera 16 cz. na w. tlenu, na 2 cz. na w. wod. dwutl. wod. zawiera  $2 \times 16 = 32$  na w. tlenu.

Ilość przeto tlenu w dwutlenku wodoru jest wielokrotna względem ilości tlenu w wodzie, a czynnik wielokrotności (2) jest liczbą całą (bez ułamku) i niewielką. To samo powtarza się i dla wszystkich innych wypadków podobnych, a przeto może być uznane za prawo. Tak więc, obok prawa stałości stosunków i bez najmniejszego naruszenia tego prawa, możemy postawić drugie prawo chemiczne, które brzmi:

„Ilekcć dwa pierwiastki łączą się między sobą więcej niż w jednym stosunku. to ilości pierwiastków na wagę wyrażają się zapomocą liczb, które względem liczby, oznaczającej stosunek stały, są wielokrotne. Czynniki wielokrotności są zawsze liczby całe i niewielkie“.

To drugie prawo nosi nazwę prawa wielokrotności stosunków.

## O z o n. IV

Pod wpływem iskier elektrycznych czysty tlen doświadcza szczególnie zmiany: Nabywa mianowicie ostrego zapachu i wszystkie jego własności chemiczne zostają spotęgowane. Powiadamy, że pod działaniem elektryczności tlen zamienia się w ozon. Przemiana ta ma znaczenie dotychczas dla nas jeszcze niejasne, ponieważ wiemy, że tlen jako ciało proste w żadnym razie nie może się rozłożyć, a z drugiej strony, zastrzegając, że przemiana ta odbywa się z czystym tlenem, wykluczamy także możliwość utworzenia się jakiegokolwiek związku tlenowego. Bliższe zapoznanie się z własnościami ozonu pozwoli nam zrozumieć jego naturę. Ozon tworzy się z czystego tlenu, przyczem 3 obj. tlenu dają 2 obj. ozonu; pod działaniem wyższej temp. ozon na powrót zamienia się w całości na tlen, przyczem 2 obj. ozonu dają 3 obj. tlenu; c. wł. ozonu, w porównaniu z wodorem przyjętym za 1, wynosi 24, gdy c. wł. tlenu wynosi 16. Widzimy przeto, że ozon jest tlenem zgęszczonym o  $\frac{1}{3}$  pierwotnej obje-

tości. Ponieważ jednak, zgęszczając tlen zapomocą pompy powietrznej, nie otrzymujemy najmniejszej nawet ilości ozonu, dodać musimy, że zgęszczenie jest tu nie mechaniczne, lecz bardziej wewnętrzne, chemiczne, a rodzaj tego zgęszczenia poznamy wkrótce dokładniej.

Szczególnie sprzyjającym warunkiem tworzenia się ozonu jest tz. ciemne wyładowanie elektryczności, tj. taki sposób wyładowania, przy którym elektrody są oddzielone jeden od drugiego warstwą złego przewodnika i elektryczności różnoimienne zobojętnieją się bez wytwarzania iskier. Jeżeli w takich warunkach pomiędzy elektrodami znajduje się tlen, to pewna jego ilość ulega wspomnianemu powyżej zgęszczeniu. Znamy wiele jeszcze innych wypadków, w których powstaje ozon. Tak np. tworzy się on przy parowaniu wody na wielkiej powierzchni oraz przy powolnem utlenianiu rozmaitych materyj. Ozon posiada zapach silny i charakterystyczny, przy wdychaniu drażni błony szluzowe dróg oddechowych i wywołuje kaszel, dla małych zwierząt jest zabójczą trucizną; utlenia nadzwyczaj energicznie wszystkie ciała, które wogóle mogą łączyć się z tlenem. Materyje organiczne zostają przez ozon spalone przy zwykłej temp. (bez płomienia najczęściej); związki, zawierające w sobie małą ilość tlenu, przechodzą w inne—w tlen bogatsze; wiele ciał, których bezpośrednio z tlenem połączyć nie można w żadnej temp., utlenia się pod wpływem ozonu bez współudziału ciepła. Z powodu tych własności ozon musi być wytwarzany w przyrządach, w których niema ani korków, ani rurek kauczukowych; srebro, które z tlenem nie łączy się bezpośrednio, zostaje utlenione przez ozon. Ozon nazywają jeszcze tlenem naelektryzowanym, a ten sposób nazwania choć nieściśly ma tę stronę dobrą, że wskazuje tożsamość ozonu z tlenem. Dwa te ciała są złożone z jednakowej materyi i przeto ozon jest tylko odmianą tlenu, czyli, jak mówią, modyfikacją alotropijną.

Ozon przedstawia pewne podobieństwo do dwutlenku wodoru, gdyż działa równie silnie utleniająco i przytem sam doświadcza zmiany analogicznej—z dwutlenku wodoru, po działaniu utleniającem tego związku, pozostaje woda, z ozonu zaś—tlen. Podobnie zatem, jak w dwutlenku wodoru połowa tlenu



jest mniej trwale połączona z wodorem, a przeto skłonniejsza do działania, ruchliwsza, tak również w ozonie pewna część tlenu (ta, o którą dana jego objętość różni się od równej obj. tlenu, więc  $\frac{1}{3}$ ) jest ruchliwsza w znaczeniu chemicznem od reszty. Zetknięcie ozonu z dwutlenkiem wodoru powoduje rozkład i jednego i drugiego ciała: tworzy się tlen i woda.

Przy wszystkich sposobach otrzymywania ozonu zawsze tylko pewna część tlenu w to ciało się zamienia. Możemy objaśnić tę okoliczność na zasadzie małej trwałości ozonu wobec działania ciepła—w istocie, przy  $240^{\circ}$  ozon ulega zupełnej dysocjacyi na tlen; dysocjacyja ta jednak zaczyna się przy stosunkowo bardzo niskiej temp., bo około  $20^{\circ}$ . Tak więc, wszystkie doświadczenia, odnoszące się do ozonu, były wykonywane nad mieszaniną tego ciała z tlenem. Dopiero w ostatnich czasach wydzielono czysty ozon, korzystając z tego, że ciało to łatwiej się skrapla od tlenu. Skroplony, tworzy on płyn ciemno niebieski.

Ozon znajduje się w atmosferze i prawdopodobnie uważać go należy za jeden z najbardziej rozpowszechnionych i najważniejszych czynników przyrody, według bowiem poglądu niektórych uczonych ozon (nie zaś tlen) jest przyczyną wszystkich zjawisk utlenienia w przyrodzie. Ozon ma własność rozpuszczania się w olejkach lotnych pachnących i dlatego zbiera się w lasach iglastych i ponad pachnącemi roślinami. Z powodu działania utleniającego na materyje organiczne, przypisują ozonowi własność oczyszczania powietrza od unoszących się w niem zarodków mikroskopowych istot żyjących.

### Związki tlenu z chlorowcami.

Chlorowce (fluor, chlor, brom, jod) dają nam przykład pierwiastków trudno łączących się z tlenem, czyli mało do niego posiadających powinowactwa. Ani jeden z nich nie łączy się z tlenem bezpośrednio; fluor wcale się nie utlenia; pozostałe chlorowce utleniają się wprawdzie, ale tylko pod działaniem tlenu w chwili jego wydzielenia się ze związków. W chwili tej tlen działa zupełnie inaczej, aniżeli wtedy, gdy już się wydzielił,

a mianowicie daleko energiczniej. Tak samo zachowują się i wszystkie inne pierwiastki — i dla tego to odróżniamy tę chwilę osobną nazwą — chwili wydzielania się (status nascendi). Związki chlorowców z tlenem są wogóle nietrwałe, przyczem okazują kolejne zmiany trwałości w porządku odwrotnym, aniżeli związki chlorowców z wodorem. W istocie jodowodór jest związkiem bardzo nietrwałym, a tlenek jodu jest najtrwalszy ze wszystkich związków chlorowców z tlenem; chlorowodór, przeciwnie, należy do związków najtrwalszych, a tlenki chloru rozkładają się niezmiernie łatwo; nakoniec fluor, którego związek z wodorem trwałością zapewne przenosi jeszcze chlorowodór, z tlenem dotychczas wcale nie mógł być połączony.

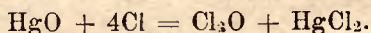
**Tlenki chloru.** Znamy trzy związki tlenu z chlorem, a mianowicie:

tlenek chloru, zawierający 1 obj. = 16 cz. na w. tlenu i 2 obj. =  $2 \times 35,5$  cz. na w. chloru; wzór tego związku jest więc  $\text{OCl}_2$ ;

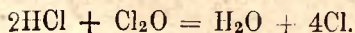
trójtlenek chloru, zawierający 3 obj. =  $3 \times 16$  cz. na w. tlenu i 2 obj. =  $2 \times 35,5$  cz. na w. chloru; wzór jego jest więc  $\text{O}_3\text{Cl}_2$ ;

czterotlenek chloru, zawierający 4 obj. =  $4 \times 16$  cz. na w. tlenu i 2 obj. =  $2 \times 35,5$  cz. na w. chloru; wzór jego jest więc  $\text{O}_4\text{Cl}_2$ .

Tlenek chloru tworzy się przy działaniu tlenu w chwili wydzielania z tleniku rtęci ( $\text{HgO}$ ) na chlor gazowy; współcześnie powstaje chlornik rtęci ( $\text{HgCl}_2$ ):

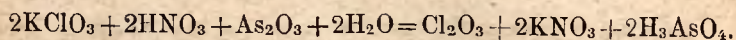


Jest ten związek żółtą parą, która skrapla się przez oziębienie na płyn pomarańczowy z punktem wrzenia  $19^{\circ}$ , zapach ma podobny do chloru. Rozkłada się bardzo łatwo na swoje pierwiastki przez ogrzewanie, a rozkładowi zwykle towarzyszy silny wybuch. W wodzie rospuszcza się obficie. Z chlorowodorem ulega podwójnej wymianie, tworząc wodę i chlor, co można przedstawić zapomocą równania:



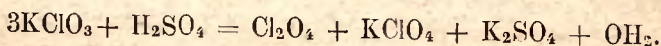


Trójtlenek chloru powstaje przy działaniu kwasu azotnego ( $\text{HNO}_3$ ) pomieszanego z wodą na chloran potasu ( $\text{KClO}_3$ ), pomieszany z jakim ciałem, któreby część tlenu występującego w zjawisku do siebie mogło przyłączyć, np. z trójtlenkiem arsenu ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ); tworzy się trójtlenek chloru, azotan potasu ( $\text{KNO}_3$ , sól kw. azotnego z potasem) i kw. ortoarsenny ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ):



Trójtlenek chloru jest parą żółto-zielonej barwy, łatwo skraplającą się, jest równie nietrwałym związkiem jak tlenek chloru i podobnie rozpuszcza się w wodzie.

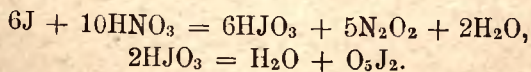
Czterotlenek chloru powstaje przez szczególny rozkład, jakiego doświadcza kwas chlorny pod wpływem kw. siarczanego ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Bierze się chloran potasu ( $\text{KClO}_3$ , sól potasowa kw. chlornego) i ostrożnie wrzuca do oziębionego kw. siarczanego: tworzy się czterotlenek chloru, nadchloran potasu ( $\text{KClO}_4$ ), siarczan potasu ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) i woda:



Czterotlenek chloru jest ciemno-żółtą parą, łatwo się skraplającą przy oziębieniu. Z powodu swój nietrwałości jest ciałem bardzo niebezpiecznym, gdyż rozkłada się ze strasznym wybuchem już przy ogrzaniu do  $60^\circ$ , a niekiedy nawet przy zwykłej temp. bez widocznój przyezyny.

Tlenków bromu dotychczas nie znamy w stanie czystym.

Jod z tlenem tworzy jeden tylko bliżej zbadany związek, pięciotlenek jodu,  $\text{J}_2\text{O}_5$ . Przez działanie tlenu w chwili jego wydzielenia się z kwasu azotnego na jod, tworzy się kwas jodny ( $\text{HJO}_3$ ), oraz dwutlenek azotu ( $\text{N}_2\text{O}_2$ ) i woda; kw. jodny przez ogrzanie rozkłada się na wodę i pięciotlenek jodu:



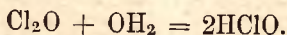
Pięciotlenek jodu jest ciałem krystalicznym białym, które w porównaniu z tlenkami chloru okazuje wysoki stopień trwa-

łości, gdyż rozkłada się na swoje pierwiastki dopiero przy temp. 300° i to bez wybuchu.

**Związki chlorowców z tlenem i wodorem.**  
(Kwasy tlenowe chlorowców).

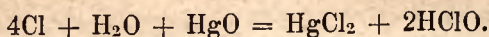
Kwasy tlenowe chlorowców znajdują się w takim samym stosunku do związków chlorowców z wodorem, jak tlenki do pierwiastków. W istocie—dwie obj. jakiegokolwiek chlorowca ( $X_2$ ) łącząc się z 1, 3, 4 i t. d. obj. tlenu, dają tlenki, a dwie obj. związku jakiegokolwiek chlorowca z wodorem (XH) łącząc się z 1, 2, 3, 4 obj. tlenu, dają kwasy tlenowe. Szereg zatem tych kwasów może być wyprowadzony od haloidowodoru, przez stopniowe jego utlenianie. To pochodzenie kwasów jest tylko teoretyczne, gdyż w praktyce związki chlorowców z wodorem nie ulegają utlenieniu i przeto wskażemy inny jeszcze sposób tworzenia się tych kwasów, polegający na działaniu wody na tlenki chlorowców. Ogólny wzór tych tlenków można przedstawić przez  $X_2Op$ , gdyż wszystkie one mają w składzie 2 obj. chlorowca, a zmienną ilość objętości tlenu; przy działaniu wody tworzą się kwasy, które można wyobrazić przez ogólną formułę  $HXOq$ , gdyż wszystkie mają w swym składzie po 1 obj. chlorowca i wodoru, a zmienne ilości obj. tlenu. Wszystkie więc związki chlorowców z tlenem i wodorem zawierają w swym składzie po 1 cz. na w. tego ostatniego pierwiastku i mogą ją oddać w zamian za metal (M), skutkiem czego powstaje sól. Ogólny wzór podobnych soli będzie  $MXOq$ ; jak widzimy tedy, różnią się one od soli pochodzących od haloidowodorów tem samym, czem i same kwasy, tj. pewną ilością tlenu (porówn. str. 40).

**Kwas podchlorawy, HClO.** Jeżeli tlenek chloru wprowadzamy do wody, to powstaje kw. podchlorawy według równania:

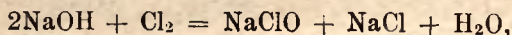


Zamiast oddzielnego otrzymywania tlenku chloru, możemy wprost wytwarzać go w obecności wody, a tym sposobem najczęściej posługują się dla otrzymania kw. podchlorawego.

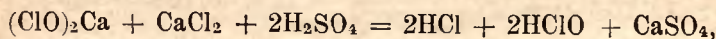




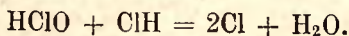
W stanie zupełnie czystym kwas ten nie jest dotychczas znany; otrzymujemy go tylko w postaci roztworu wodnego, który przy usiłowaniach, mających na celu oddzielenie z niego wody, ulega rozkładowi. Rostwór wodny jest bezbarwny i odznacza się silnem działaniem odbarwiającem, którego przyczyny szukać należy w tem, że kwas podchlorawy łatwo wydziela z siebie chlor. Przez zastąpienie wodoru w tym kwasie metalami tworzą się sole, które noszą nazwę podchloronów. Przez wprowadzenie chloru do zimnego roztworu wodoru sodu ( $\text{NaOH}$ ) tworzy się podchloron sodu i chlorek sodu:



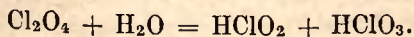
powstający przy tem działaniu roztwór znany jest pod nazwą wody Javellea i używa się do wywabiania plam. W podobny sposób z wodoru wapnia i chloru tworzy się mieszanina podchloronu wapnia i chlorku wapnia, nosząc w technice nazwisko chlorku wapna. Chlorek wapna używa się bardzo często, ponieważ w zetknięciu z ciałami kwaśnemi (nawet tak słabo, jak dwutlenek węgla, znajdujący się w atmosferze) wydziela chlor. Pierwszą fazą tego działania jest wydzielenie kw. podchlorawego i chlorowodoru. Tak np. z kw. siarczanym:



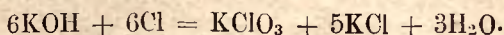
a wytwarzające się przy tem chlorowódór i kw. podchlorawy wступują w działanie:



Kwas chlorawy,  $\text{HClO}_2$ . Podobnie jak poprzedni, znany tylko w stanie roztworu wodnego. Sole jego zwane chloronami, przy ogrzewaniu wybuchają, a ucierane z ciałami palnemi powodują zjawisko płomienia. Mieszanina tego kwasu z chlornym tworzy się przy działaniu wody na czterotlenek chloru:



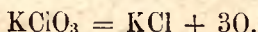
**Kwas chlorny, HClO<sub>3</sub>.** Jeżeli wprowadzamy chlor do gorącego roztworu wodoru potasu (KOH), to tworzy się mieszanina chloranu potasu i chlorku potasu:



Przy oziębieniu chloran potasu wydziela się krystalicznie, jako trudno rozpuszczalny w zimnej wodzie. Mieszając roztwór tej soli z kwasem fluorokrzemowodornym (H<sub>2</sub>F<sub>6</sub>Si), wydalamy z niej potas, który z tym kwasem daje związek nierozpuszczalny w wodzie, fluorokrzemek potasu (K<sub>2</sub>F<sub>6</sub>Si), a kwas chlorny zostaje w roztworze:

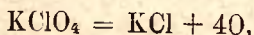
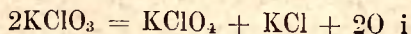


Powstający przy powyższem działaniu wodny roztwór kw. chlornego można pozbawić wody do pewnego tylko stopnia i to przez parowanie nie nad ogniem, lecz przy zwykłej temp. w rozrzedzonym powietrzu. Tak przygotowany stanowi kwas chlorny plyn bardzo kwaśny z ostrym zapachem, działający bardzo silnie utleniająco. Ciała palne, szczególnie organiczne, zapalają się przez zetknięcie z tym kwasem. Ogrzany, albo wystawiony na działanie światła wydziela chlor i tlen i tworzy kwas nadchlorny. Sole kw. chlornego, tz. chlorany, rozkładają się również przy ogrzewaniu, wydzielając tlen i pozostawiając chlorki. Tak np. chloran potasu (porówn. str. 53).



Chlorany wybuchają przy ucieraniu ich z ciałami palnymi.

**Kwas nadchlorny, HClO<sub>4</sub>.** Dopiero co wspomniany rozkład chloranu potasu w rzeczywistości odbywa się w dwu fazach:



to jest w pewnej chwili chloran potasu rozkłada się na nadchloran potasu, chlorek potasu i tlen. Chwilę tę poznajemy po tem, że stopiony chloran potasu przy dalszem ogrzewaniu gęstnieje i krzepnie. Utworzony w ten sposób nadchloran potasu



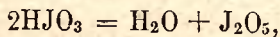
może być użyty jako materyjał do otrzymania kw. nadchlornego, zupełnie tak samo, jak chloran służy do wytworzenia kw. chlornego. Kw. nadchlorny jest jedynym kwasem tlenowym chloru, który może być otrzymany w stanie zupełnej czystości. Jest on związkiem również lub nawet silniej utleniającym, jak poprzedni i również rozkłada się z wybuchem przy ogrzewaniu.

#### Kwasy tlenowe bromu.

Jak wiemy, ani jeden związek bromu z tlenem nie został należycie zbadany. Ze związków bromu z tlenem i wodorem poznano kw. podbromawy,  $\text{HBrO}$  i kw. bromowy  $\text{HBrO}_3$ , których własności, sposoby tworzenia się i rozkłady są zupełnie analogiczne z odpowiednimi związkami chlorowemi. Brom okazuje większą skłonność do łączenia się z tlenem od chloru, gdyż, jeżeli pierwiastek ten wlewamy do roztworu chloranu potasu, to następuje podstawienie chloru przez brom—tworzy się bromian potasu a chlor się wydziela. Pamiętamy, że bromowódór względem chloru zachowuje się w podobny sposób.

#### Kwasy tlenowe jodu.

Z ciał tych najlepiej poznano dwa, a mianowicie kwasy jodny,  $\text{HJO}_3$  i nadjodny  $\text{HJO}_4$ . Kwas jodny tworzy się przez utlenienie jodu zapomocą kw. azotnego, a jodan potasu między innymi sposobami także przez działanie jodu na chloran potasu. Kwas ten jest ciałem krystalicznym, przy ogrzewaniu wydziela wodę i wydaje pięciotlenek jodu:



ten zaś ostatni w temp. wyższej rozkłada się na tlen i jod.

---

Z powyższego opisu tlenków i kw. tlenowych chlorowców zapamiętajmy stosunek, jaki łączy te dwa szeregi związków.

Widzieliśmy, że tlenki tych pierwiastków z wodą wytwarzają kwasy; tak np. zachowuje się tlenek i trójtlenek chloru. Widzieliśmy z drugiej strony, że kwasy mogą tracić wodę i przechodzić w tlenki; tak zachowuje się kw. jodny. Tlenki, które mogą pod działaniem wody przejść w kwasy nazywamy tlenkami kwasowemi, a ponieważ one w składzie swym różnią się od kwasów jakoby brakiem wody, niekiedy nazywamy je także bezwodnikami kwasów. Pięciotlenek jodu jest więc bezwodnikiem kwasu jodnego, a nazwa ta jest usprawiedliwiona przez jego sposób tworzenia się. Czasami przez analogiją nazywamy bezwodnikami i takie tlenki kwasowe, które w praktyce nie mogą być utworzone przez odjęcie wody od kwasu; tak np. tlenek chloru może być nazwany bezwodnikiem podchlorawym, jakkolwiek przemiana:



w praktyce nie może być dokonana.

## Teoryja cząsteczkowo-atomowa.

Poznaliśmy się już z szeregiem ciał i zjawisk chemicznych, których] rozważanie dało nam możność wyprowadzenia dwu ważnych praw chemicznych: prawa stałości stosunków i prawa wielokrotności. Widzieliśmy (i to ze szczególnym przyciskiem podnieść trzeba), że prawa te nie są bynajmniej wnioskiem wypływającym z rozumowania, lecz poprostu streszczeniem faktów, nie są przeto przypuszczeniem, ale jako wyniki najściślejszych doświadczeń, które możemy powtórzyć ilekroć zajdzie tego potrzeba, mogą być przyjęte za prawdy, dowiedzione w sposób niezbity. Z praw tych postaramy się teraz wyprowadzić pewne wnioski, w których spotkamy się już z przypuszczeniami.

Mariotte wykazał, że wszystkie gazy i pary w temperaturach, odległych od ich punktu skroplenia, doświadczejają jednakowych zmian objętości pod wpływem jednakowych zmian ciśnienia. Gay-Lussac dowiódł, że wszystkie gazy i pary doświadczejają jednakowych zmian objętości pod wpływem jedna-



kowych zmian temperatury. Dwa te prawa stosują się zarówno do par i gazów prostych, pierwiastków, jak i złożonych i dowodzą, że wszystkie ciała w stanie skupienia lotnym muszą być do siebie w pewnym względzie podobne. Według przypuszczenia Avogadra podobieństwo to polega na tem, że:

„równe objętości wszystkich rodzajów materji w stanie skupienia lotnym przy jednakowych warunkach fizycznych składają się z równych ilości niepodzielnych cząsteczek“.

Wyraz „cząsteczka“ (drobina, molekula) ma w powyższem wyrażeniu znaczenie ściśle określone -- jest to najmniejsza ilość materji, jaka istnieć może w stanie oddzielnym. Ponieważ ilość ta, jak wiemy z fizyki (z rozdziału o podzielności materji), jest bardzo mała, tak, że zmysły nasze nie wystarczają do jęj obserwowania nawet wtedy, kiedy im w pomoc przyjdą najdoskonalsze narzędzia naukowe, przeto o własnościach cząsteczek możemy wnioskować [tylko z zachowania się ich skupień, to jest dostępnych dla naszych zmysłów mas materji. Przez analogiją jednakże wnioskujemy, że cząsteczki zachowują się tak samo, jak ich skupienia, ponieważ doświadczenie uczy nas, że rozdrabnianie materji nie zmienia jęj własności; tak np. miligram metalu litynu (zajmujący w przybliżeniu taką objętość, jak ziarnko prosa), zachowuje się tak samo, jak większa masa tego metalu, a czterdziesto-pięcio-milijonowa część miligrama litynu również (z doświadczenia to wiemy) posiada też same własności; możemy więc obawy błędu przypuścić, że jeszcze mniejsze, najmniejsze, jakie mogą istnieć, ilości litynu i wogóle każdej materji są we wszystkich względach podobne do większych jęj mas. A zatem własności materji możemy przenieść na cząsteczki.

Weźmy teraz jakiegokolwiek ciało chemicznie złożone i podajmy je dzieleniu na części coraz drobniejsze — nasze środki pozwalają nam rozdzielić je tylko na części, które choć nam się zdają bardzo małe, są jednak skupieniami zapewne olbrzymich ilości cząsteczek — lecz prowadząc ten podział w dalszym ciągu w naszym umyśle, dochodzimy wreszcie do cząsteczki, która już podzielona być nie może mechanicznie. Wiemy jednak, że masa materji złożonej przy właściwych warunkach może się rozłożyć chemicznie na pierwiastki, a ponieważ wła-

sności materji przenieśliśmy na jęj cząsteczki, sądzimy więc, że i cząsteczka materji złożonej może się rozpaść na pierwiastki. Kiedy ciało złożone ulega rozkładowi na pierwiastki, to, jak wiadomo, te ostatnie nie mają żadnego podobieństwa do pierwotnego ciała, a i też jedne do drugich; tak, sól kuchenna rozkłada się na metaliczny sod i gazowy chlor. Zupełnie tak samo, kiedy cząsteczka związku ulega rozkładowi na pierwiastki, to produkty tego rozkładu są niepodobne do cząsteczki, ani też między sobą. Te produkty rozkładu chemicznego cząsteczki nazywamy atomami (niedziałkami), która to nazwa oznacza ilości materji nieulegające już nawet chemicznemu podziałowi, a więc chemicznie proste.

Przy doświadczeniach nad składem objętościowym związków chlorowców z wodorem (str. 44) oraz wody (str. 70), przyjęliśmy za jednostkę pewną objętość wodoru i widzieliśmy, że objętość utworzonego związku jest dwa razy większa od téj umówionej jednostki. Tak np. 2 obj. chlorowodoru rozkładają się na 1 obj. chloru i 1 obj. wodoru. Jeżeli przyjmiemy, że te 2 obj. chlorowodoru składały się z 1000 cząsteczek HCl, to kiedy każda z nich rospadła się na H i Cl, musieliśmy otrzymać 1000 atomów H i 1000 atomów Cl. Jeżeli zaś 1000 cząsteczek HCl zajmuje objętość dwa razy większą niż 1000 atomów H, to widocznie 1 cząsteczka HCl zajmie objętość dwa razy większą niż 1 atom H. Tłumacząc się językiem teorii atomowo-cząsteczkowej, powiemy, że cząsteczka zajmuje objętość dwa razy większą niż atom. Ponieważ kilkokrotnie już było wspomniane, że prawidłowości składu objętościowego, zauważone przy ciałach, któreśmy dotychczas poznali, odnoszą się i do wszystkich pozostałych, przeto powiedzieć możemy, że cząsteczki wszystkich związków zajmują dwa razy większą objętość niż atomy wszystkich pierwiastków.

Wykazując zależności pomiędzy składem objętościowym, a składem na wagę, mówiliśmy, że biorąc naszą jednostkę wodorową objętości za jednostkę ciężaru i znając ciężary równych objętości innych pierwiastków, możemy z zupełną łatwością przechodzić od składu objętościowego do wagowego i naodwrot. Tak, dana objętość chloru waży 35,5 raza więcej, niż równa jęj objętość wodoru, a więc skład chlorowodoru z jednostajną



ścistością będzie określony—czy powiemy, że składa się on z równych objętości swoich pierwiastków, czy też, że w skład jego wchodzi 1 cz. na wagę wodoru a 35,5 cz. na w. chloru. Lecz teraz wiemy już, że równe objętości chloru i wodoru zawierają po jednakowej liczbie atomów tych pierwiastków, jeżeli przeto 1 obj. H waży np. 1 gram i zawiera 1000 atomów wodoru a 1 obj. Cl waży 35,5 gr. i zawiera również 1000 atomów chloru, to najwidoczniej jeden atom wodoru waży  $\frac{1}{1000}$  grama, a jeden atom chloru —  $\frac{35,5}{1000}$  grama. Rzecz widoczna, że liczba 1000 jest wzięta dowolnie, lecz jeżeli zamiast niej weźmiemy jakąkolwiek inną, np. niezmiernie wielką liczbę n, stosunek powyższy się nie zmieni, gdyż:

$$\frac{1}{1000} : \frac{35,5}{1000} = \frac{1}{n} : \frac{35,5}{n} = 1 : 35,5,$$

a ostatecznym wnioskiem z tego wywodu jest, że atom chloru jest 35,5 raza cięższy od atomu wodoru.

Tak więc, jeżeli jednostkę wodorową wprowadzimy i do tych rozumowań, będziemy mogli się umówić, że jeden atom wodoru waży jedną jednostkę (idealną) wagi, której bezwzględnej wartości nie znamy, a nawet znać nie potrzebujemy, a liczby, wyrażające ciężary właściwe wszystkich innych pierwiastków w stanie lotnym, odniesione do wodoru, oznaczają nam będą, ile razy atom danego pierwiastku jest cięższy od atomu wodoru.

Przechodząc teraz do prawa stałości stosunków, możemy je wyrazić w nowej formie: Objętość wodoru łączy się z równą sobie objętością chloru, lecz ta ostatnia waży 35,5 raza więcej, niż pierwsza, lub innymi słowy atom wodoru łączy się z atomem chloru, lecz ten ostatni waży 35,5 raza więcej niż pierwszy, a ponieważ 1 obj. H nie może się połączyć ani z  $1\frac{1}{2}$ , ani  $\frac{2}{3}$ , ani wogóle z żadną inną, tylko z 1 obj. Cl, przeto wodór z chlorem—i wogóle:

„Pierwiastki łączą się między sobą w stosunkach ciężarów swoich atomów, odniesionych do atomu wodoru, jako do jednostki“.

Atom jest niepodzielny, a więc do składu związku nie może wchodzić część atomu. Tylko 1 atom z 1 atomem, 1 atom z 2 atomami, 2 z 3 i t. d., wogóle tylko całe liczby atomów mogą brać udział w zjawiskach chemicznych. Prawo zatem wielokrotności stosunków daje się wyrazić:

„pierwiastek, tworzący z drugim kilka związków, wchodzi do składu tych ostatnich w ilościach atomów wielokrotnych względem najmniejszej z nich przez liczby proste (bez ułamków)“.

Poglądy, wyrażone w teorii cząsteczkowo atomowej, nabierają szczególniej jasności, jeżeli zastosować do nich symbolistykę chemiczną. Dotychczas przez znak chemiczny, np. H (wodór), wyrażaliśmy jakąś umówioną objętość pierwiastku, oraz tę ilość jego na wagę, która wchodzi do składu związków. Lecz widzimy, że do składu związków wchodzi atomy pierwiastków, umówmy się przeto ostatecznie, że znak chemiczny ma nam oznaczać jeden atom danego pierwiastku, np. H = 1 atomowi wodoru. Atom w żadnym wypadku nie zmienia ani swęj objętości, ani ciężaru, a więc znak, który go wyobraża, odpowiada pewnej ilości niezmiennęj. Wiemy z doświadczeń, że wodór wchodzi do składu związku w ilościach najmniejszych co do wagi, gdyż jest najlżejszy ze wszystkich ciał znanych i przeto pewna jego objętość waży mniej, niż równa obj. jakiegokolwiek ciała innego. Stąd wniosek, że jeżeli ciężar atomu wodoru przyjmiemy za jednostkę, to, ciężary atomów innych pierwiastków wyrażą się przez liczby większe od jedności. Taki sposób oznaczania jest bardzo dogodny i dlatego powszechnie przyjęty przez chemików. Znak więc wodoru jest symbolem jednego atomu téj materyi, a odpowiednio temu znak każdego innego pierwiastku wyraża zawsze jeden jego atom. Związki chemiczne] wytwarzają się przez połączenie atomów pierwiastków, a chcąc je wyrazić znakami, musimy ustawić obok siebie znaki atomów pierwiastków w takiej ilości, w jakiej one istotnie wchodzi w związek. Wyrażenie, które stąd powstanie, wzór czyli formuła związku, przedstawia nam cząsteczkę; tak np. HCl jest wzorem cząsteczki chlorowodoru i uczy nas 1) że cząsteczka ta składa się z 1 at. H i 1 at. Cl, 2) że zajmuje (jak każda cząsteczka) objętość 2 razy większą niż



1 at. H, 3) że waży 36,5 raza więcej niż 1 at. H. Oprócz tych wiadomości, że wzorów związków lotnych możemy łatwo wyciągnąć wiadomość o ich ciężarze właściwym odniesionym do wodoru: wzór cząsteczki przedstawia objętość 2 razy większą od 1 at. H, ciężar zatem, który mu odpowiada, to jest ciężar cząsteczki, jest dwa razy większy od gęstości tego ciała odniesionej do wodoru; dzieląc go przez 2, otrzymamy ciężar właściwy związku, odniesiony do wodoru. Gdybyśmy zaś chcieli odnieść ten c. wł. do powietrza, to pozostałoby nam tylko podzielić go przez 14,44, gdyż liczba ta wyraża c. wł. powietrza w porównaniu z wodorem. Tak np. wzór HCl pozwala nam oznaczyć c. wł. chlorowodoru w porównaniu z wodorem na 18,25,  $\left(\frac{36,5}{2}\right)$ , a dzieląc tę liczbę przez 14,44 otrzymamy 1,26 jako ciężar właśc. chlorowodoru w porównaniu z powietrzem, podczas gdy liczba otrzymana z najściślejszych doświadczeń (Biota i Gay Lussaca) różni się tylko o 0,01 i wynosi 1,27. Najprostszym wnioskiem z całego powyższego rozumowania jest jego odwrócenie w tem znaczeniu, że ciężar cząsteczki może być teoretycznie wyprowadzony, jeżeli znamy c. wł. związku odniesiony do powietrza. W istocie, liczbę tę pozostaje nam tylko pomnożyć przez 14,44, ażeby otrzymać c. wł. związku odniesiony do wodoru, a ta ostatnia wielkość pomnożona przez 2, da nam ciężar cząsteczki. Dlatego to ciężary cząsteczek poznajemy przez oznaczenie ciężarów właściwych związków w stanie lotnym, co nam pozwala wprowadzić łatwą kontrolę do badań analitycznych nad związkami. Rozpatrzmy na przykładzie ten rodzaj kontroli:

Z rozbioru 100 cz. na w. pary wodnej (str. 73) wypada nam, że składają się one z 11;1 . . . . cz. na w. H i 88,8 . . . . cz. na w. O. Najprościej więc byłoby przyjąć, że w składzie wody na 1 cz. na w. wodoru (H = 1 obj.) przypada 8 cz. na w. tlenu, czyli innymi słowy, że atom tlenu jest 8 razy cięższy niż atom wodoru. Ale z doświadczeń (Gay-Lussaca) wypada, że para wodna ma w porównaniu z powietrzem c. wł. 0,62325, a liczba ta pomnożona przez 14,44 daje na iloczyn 9, jako c. wł. pary wodnej odniesiony do wodoru. Że zaś cząsteczka pary wodnej zajmuje 2 razy większą obj. niż 1 atom wodoru,

przeto waży 18 razy więcej niż ten ostatni. Gdy współcześnie synteza pary wodnej wskazuje nam, że na utworzenie 2 obj. pary wodnej trzeba połączyć 1 obj. tlenu z 2 obj. wodoru, musimy przyjąć, że cząsteczka wody składa się z 2 at. H (ważących 2) i 1 at. O (ważącego 16) a wzór cząsteczki wody przyjmie postać  $H_2O$ , wyprowadzoną już poprzednio (str. 74) na innej drodze.

Rzucając okiem wstecz, na zjawiska chemiczne, któreśmy wyrazili zapomocą równań, dodajmy, że przedstawiają one przemiany, odbywające się z cząsteczkami. Połączenie pierwiastków jest połączeniem się atomów w cząsteczki, rozkład związków jest rozdzieleniem się cząsteczek na atomy, zastąpienie jednego pierwiastku przez drugi jest zamianą miejsca pomiędzy atomami, należącymi do odmiennych cząsteczek. Podobnie różnica pomiędzy tlenem a ozonem jest różnicą pomiędzy cząsteczkami tych ciał—pierwsza składa się z dwu atomów a druga z trzech.

W ostatnich wyrazach dotknęliśmy składu cząsteczki pierwiastków. Z poprzedniego trudno wnosić jaki jest pogląd w tej mierze teoryi cząsteczkowej, gdyż w równaniach wszędzie, gdzie występują pierwiastki, pisaliśmy znaki ich atomów. Czyniliśmy to jednak i czynić nadal będziemy tylko dla skrócenia, gdyż w rzeczy samej przyjmujemy, że oddzielne atomy pierwiastków w stanie swobodnym istnieć nie mogą ani chwili, lecz zawsze ilekroć występują, łączą się pomiędzy sobą w cząsteczki. A więc zarówno dla pierwiastku, jak dla związku, najmniejszą ilością, jaka istnieć może w stanie swobodnym jest cząsteczka.

Skutkiem rozkładów chemicznych zdarza się, że pierwiastek wydziela się ze związku. Otóż w pierwszej chwili, zanim atomy jego zdążą połączyć się jedne z drugimi na cząsteczki pierwiastku, są ono obdarzone bardzo wybitną energiją chemiczną i mogą wstępować w związki z takimi nawet ciałami, z którymi nie łączą się w innych warunkach. Taki stan pierwiastków nazywa się „stanem wydzielenia“, status nascendi, a przykłady jego widzieliśmy już niejednokrotnie. Ozon np. zawiera w sobie atom tlenu łatwo oddzielający się od pozostałych dwu i dla tego ozon jest ciałem tak silnie utleniającem.

Pozostaje nam jeszcze zwrócić uwagę na jedną okoliczność, widoczną z poprzedniego. Atom chloru, ważący 35,5 raza



więcej niż at. wodoru, łączy się z jednym at. wodoru, podobnie zachowują się brom (ciężar at. 80) i jod (e. at. 127), gdy tymczasem atom tlenu, lżejszy stosunkowo, bo tylko 16 razy cięższy od wodoru, łączy się z 2 atomami tego pierwiastku. Ten fakt jest przeciwny ogólnym prawom, według których przyciąganie jest proporcjonalne do mas (ciężarów) i dlatego przyciąganie chemiczne nie może być poczytywane za jednakowe z innymi rodzajami przyciągania. Powiadamy, że atom tlenu wywiera dwa razy większe przyciąganie na atom wodoru niż atom chloru, a biorąc raz jeszcze wodór za jednostkę, nazywamy chlor, brom i wogóle te wszystkie pierwiastki, które łączą się z nim atom na atom — jednowartościowymi, te, których pojedyncze atomy łączą się z 2 at. H — dwuwartościowymi, te, których atomy łączą się z 3 at. H — trójwartościowymi i t. d. Dotychczas znamy tylko cztery pierwiastki jednowartościowe (chlorowce) i jeden dwuwartościowy — tlen. Azot jest trójwartościowy, węgiel — czterowartościowy, a znamy jeszcze i pierwiastki wyższej wartościowości. Własność ta nie jest niezmienną, jak tego liczne później spotkamy dowody i dany pierwiastek może okazywać ją w rozmaitym stopniu względem innych pierwiastków, a nawet i względem jednego i tegoż samego. Wogóle jednak, te pierwiastki, które łączą się z wodorem, zachowują względem niego wartościowość stałą, tak dalece, że można się nią posłużyć jako dosyć wygodną zasadą klasyfikacji pierwiastków. Dla tych ciał prostych, które z wodorem nie tworzą związków, wartościowość wyprowadzamy z ich związków z chlorowcami, co pozwala nam zasadę klasyfikacji rozciągnąć na wszystkie pierwiastki.

## S i a r k a .

Pierwiastek ten jest bardzo pospolity w naszej ziemskiej przyrodzie i należy do ciał, które zarówno występują w stanie rodzimym, tj. w postaci pierwiastku, jak i w związkach z innymi pierwiastkami. Siarkę rodzimą spotykamy w różnych warunkach naturalnych: tak, znajduje się ona w okolicach czynnych lub wygasłych wulkanów, oraz w formacjach osadowych. Raz bywa ona już w łonie ziemi bardzo czysta i tworzy kry-

sztaly niekiedy bardzo duże i dobrze wyformowane, kiedyin-  
dziej — pomieszana z materyjami ziemistemi a głównie z mar-  
głem — stanowi ziemię siarkową, zawierającą bardzo różne ilo-  
ści samej siarki. Miejscowościami, które słyną z pokładów  
siarki, są Sycylja i Islandyja; u nas siarka znajduje się  
w Krakowskiem w Swoszowicach i Czarkowój.

Wydobycie siarki ze skał, które jęj towarzyszą, jest czyn-  
nością bardzo prostą, gdyż polega na wytopieniu. Często zie-  
mię siarkową albo skałę, zawierającą siarkę, układają na po-  
chyłym trzonie (fig. 17) i zapalają, tak, że opałem jest część

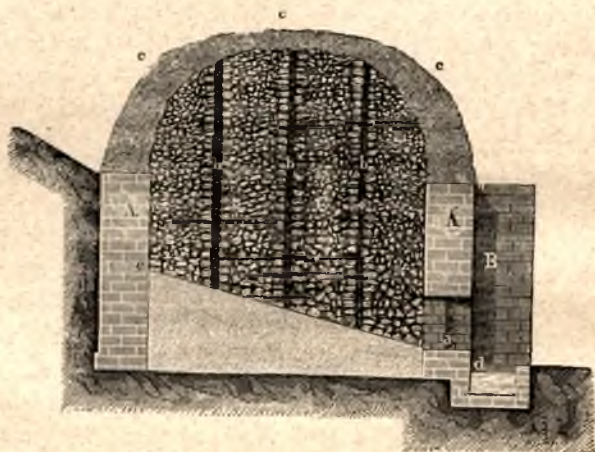


Fig. 17.

samej siarki. W niektórych razach ziemię siarkową wytrawia-  
ją siarkiem węgla, płynem, który łatwo rozpuszcza w sobie  
siarkę i następnie może być oddalony przez odparowanie.  
W pierwszym razie siarka jest mocno zanieczyszczona przez  
różne ciała lotne mineralne i organiczne i nosi nazwę siarki  
surowej; ażeby ją oczyścić, dystylują ją, wpuszczając parę do  
obszernej komory. Z początku para siarki skrapla się szybko  
i osiada na podłodze i ścianach komory w postaci drobnego  
proszku, zwanego kwiatem siarkowym, później jednak, gdy ko-  
mora się ogrzeje, siarka w stanie płynnym zbiera się na dnie  
i od czasu do czasu zostaje wypuszczana; zwykle wpuszczają



stopioną siarkę do form drewnianych zwilżonych i mających kształt walcowaty, skutkiem czego siarka odlewa się w laski. Siarka w laskach jest czystsza od surowej—nazywa się rafinowaną i może być użyta do rozmaitych zastosowań technicznych bez dalszego oczyszczania. Częściej jeszcze niż w stanie rodzimym, siarka występuje w rozmaitych związkach. I tak, związki siarki z metalami: żelazem i miedzią stanowią t. z. w mineralogii piryty, siarka z ołowiem tworzy galenę, z cynkiem—blendę; znamy także jej związki z antymonem, rtęcią, srebrem i innymi metalami; związki te częstokroć są rudami wymienionych metali. Piryty żelazne musimy uważać za rudę siarki raczej niż żelaza, gdyż z nich nie wytapiają metalu, lecz niekiedy otrzymują siarkę albo pewne jej związki. Nakoniec, związki siarki z metalami i tlenem, tzn. siarczany, należą do najpospolitszych w przyrodzie minerałów. Stosuje się to szczególnie do gipsu, który jest siarzanem wapnia, oprócz którego spotykamy w łonie ziemi siarczany: barytu (spat ciężki), strontu (celestyn), magnezu, sodu i t. d.

Spotykane w przyrodzie kryształy czystej siarki rodzimej są kombinacjami pryzmy i piramidy układu rombowego. Ich barwa jest czysto żółta, lecz odcień zmienia się zależnie od temperatury—przy niższej jest bledszy, przy wyższej—ciemniejszy. W wodzie nie rospuszcza się, lecz jest łatwo rospuszczalna w siarku węgla i chlorku siarki, trudniej zaś w naftcie, benzynie, spirytusie i t. p. płynach. C. wł. siarki rombowej = 2,07. W temp. 114,5°C. siarka ta topi się na płyn przezroczysty, łatwo-ruchliwy, żółty; przy dalszem ogrzewaniu barwa stopionej siarki ciemnieje a płynność się zmniejsza, tak, że przy 230° przedstawia się ona jako masa gęsta ciemno-brunatnego koloru; dalsze podwyższanie temperatury przywraca siarce ruchliwość, lecz już nie wpływa na barwę; nakoniec około 450° siarka wre, tworząc czerwono-brunatną parę. Rostwór siarki w którymkolwiek z wyżej wymienionych płynów, parując, osadza jej kryształy, posiadające kształt rombowy i wszystkie wyliczone przed chwilą własności.

Jeżeli stopioną siarkę z wolna ochłodzimy, to krzepnie ona krystalicznie, lecz już tym razem postać kryształów jest zupełnie inna: są to mianowicie długie a cienkie słupy (igły) nale-

żące do układu skośnoosiowego. Ich c. wł. = 1,98, a barwa nieco ciemniejsza, niż kryształów rombowych. Po krótkim czasie kryształy te tracą przezroczystość i rossypują się na proszek, złożony z mikroskopijnych kryształów rombowych. Siarka przeto jest dwukształtna (dimorficzna), przyczem jedna jej postać (rombowa) jest trwalsza od drugiej (skośnoosiowej).

Siarka ogrzana powyżej 230° i raptownie ostudzona, np. przez wlanie do zimnej wody, krzepnie na masę beskształtną, wółprzezroczystą, brunatną, miękką. Ta odmiana ma nazwę siarki plastycznej, ponieważ daje się ugniatać i zatrzymuje na dane formy. Jest również nietrwała i po krótkim czasie przechodzi w mieszaninę odmiany rombowej z inną jeszcze bezkształtną odmianę, nierospuszczalną w siarku węgla.

Tak więc siarka przedstawia kilka (4) odmian alotropowych, które jedna w drugą przechodzą bardzo łatwo. Ponieważ odmiany te są wszystkie ciałami stałymi, przeto nie możemy na pewno wnioskować o wielkości cząsteczki siarki, czyli o liczbie atomów w jej skład wchodzących, na mocy analogii sądzimy jednak, że różnice tu muszą być podobne jak między tlenem a ozonem.

Siarka ma znak S (sulphur), a ciężar atomu = 32. Para siarki przy punkcie wrzenia i nieco wyżej, aż do 800°, jest 96 razy cięższa od wodoru—cząsteczka więc siarki składa się z 6 atomów  $\left(\frac{2 \times 96}{32}\right)$ ; powyżej 800° gęstość tej pary się zmniejsza i przy 1000° wynosi już tylko 32 razy więcej niż gęstość wodoru, a zatem w tej temp. cząsteczka siarki składa się z 2 atomów  $\left(\frac{2 \times 32}{32}\right)$ .

Siarka szczególniej w postaci pary, okazują znaczną energiją chemiczną i wstępuje bezpośrednio w związki z wielką liczbą pierwiastków.

Zastosowania siarki są bardzo liczne i ważne: wyrabiają z niej kwas siarczany, siarek węgla i inne związki ważne w przemyśle, używają do fabrykacyi prochu, do obsypywania pożytecznych roślin w celu uchronienia od grzybków powodu-



jących zarazę, posługują się nią w medycynie, zwłaszcza zwierzęcej i t. d.

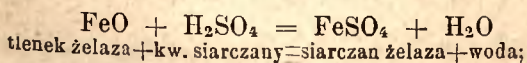
Pierwiastek ten jest znany od głębokiej starożytności.

### Związki siarki z wodorem.

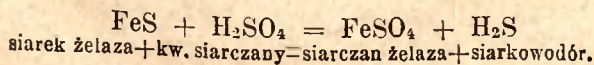
Para siarki łączy się bezpośrednio z wodorem w stosunku 1 obj. S na 2 obj. H, powstaje przeto związek 1 at. S z 2 at. H (SH<sub>2</sub>). Oprócz tego związku dwa te pierwiastki łączą się jeszcze i w innych stosunkach.

Siarkowodór, SH<sub>2</sub>. Związek ten jest produktem przemian chemicznych ciał, zawierających w składzie siarkę i wodór i tworzy się w mieszaninach, w których podobne związki istnieją obok siebie. Tak np. gips zetknięty z ciałami organicznymi i wodą z wolna traci siarkę pod działaniem wodoru ciał organicznych i przechodzi w węglan wapnia kosztem węgla tych ostatnich; tak, fermentujące, gnijące, ciała zwierzęcego a niekiedy i roślinnego pochodzenia, zawierające w swym składzie siarkę (białko), wydzielają siarkowodór, stanowiący nawet jedną z przyczyn niemiłego ich zapachu. Siarkowodór przeto jest ciałem często występującem w przyrodzie, a jako gaz rozpuszczalny nasyca niektóre wody mineralne (np. soleckie, buskie), które przyjmują nazwę wód siarczanych.

Siarkowodór, jak już wyżej wspomniano, tworzy się przez bezpośrednią syntezę, lecz ponieważ temperatura wrzenia siarki wystarcza już do jego rozkładu, zatem tworzy się takim sposobem w małej tylko ilości. Daleko łatwiej otrzymać go można przez podwójną wymianę pomiędzy kwasami a związkami metali z siarką. W istocie, kwasy działając na tlenki, dają sole i wodę:

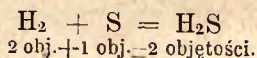


działając zaś na siarki, dają sole i siarkowodór:



Na mocy tego równania siarkowodór otrzymują pospolicie w pracowniach chemicznych.

Siarkowodór jest gazem bezbarwnym ze wstrętnym zapachem zepsutych jaj i również wstrętnym smakiem. W wodzie rozpuszcza się dość obficie. Jest bardzo trujący, a przymieszka  $\frac{1}{200}$  obj. do powietrza już wystarcia do śmiertelnego zatrucia człowieka. Związek ten jest mało trwały, gdyż rozkłada się działaniem niewysokiego ciepła; pod wpływem tlenu i chlorowców wydziela siarkę, oddając wodór tym pierwiastkom; pod wpływem metali wydziela wodór, oddając im siarkę. Ogrzany w powietrzu pali się błękitnym płomieniem na dwutlenek siarki i wodę; w utrudnionym przystępie powietrza spala się tylko wodór, a siarka zostaje wydzielona. Objętość siarkowodoru, tracąc siarkę, pozostawia równą sobie objętość wodoru, gdyż tworzenie się tego związku, analogicznie z tworzeniem się pary wodnej, następuje na mocy równania:



C. wł. siarkowodoru w porównaniu z powietrzem wynosi 1,17728, która to liczba, pomnożona przez 14,44 daje na c. wł. siarkowodoru odniesiony do wodoru—17, skąd cząsteczka tego związku waży 34 ( $2 \times 17$ ) razy więcej niż atom wodoru. Że zaś atom siarki waży 32, zatem w skład siarkowodoru wchodzi 2 at. H i wzór jego ma postać  $\text{SH}_2$ .

Główne zastosowanie siarkowodoru polega na tej jego własności, że metale i ich związki łatwo wydzielają zeń siarkę i łączą się z nią, wydając siarki metali, często odznaczająca się charakterystycznymi własnościami. Opierając się na własnościach siarków (ich barwie, rozpuszczalności i nierozpuszczalności w różnych płynach i t. d.) w chemii rozbiorowej odróżniają jedne metale od drugih.

**Wielosiarek wodoru.** Podobnie, jak tlen z wodorem oprócz wody,  $\text{H}_2\text{O}$ , tworzy jeszcze dwutlenek  $\text{H}_2\text{O}_2$ , tlenek i siarka łączy się z wodorem więcej niż w jednym stosunku. Wielosiarek wodoru tworzy się przy działaniu kwasów na wielosiarki metali i jest związkiem płynnym bardzo nietrwałym, rozkładają-

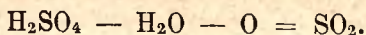


cym się na  $\text{SH}_2$  i siarkę. Skład jego zapewne daje się wyrazić przez  $\text{S}_2\text{H}_2$ , chociaż być może, że istnieją jeszcze i ciała  $\text{S}_3\text{H}_2$ ,  $\text{S}_4\text{H}_2$ ,  $\text{S}_5\text{H}_2$  i że otrzymywany w pracowniach wielosiarek jest ich mieszaniną.

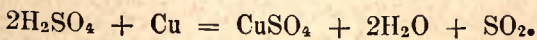
### Związki siarki z tlenem.

Siarka łatwo zapala się przy ogrzaniu w powietrzu a tembardziej w czystym tlenie i jako produkt spalania wydaje gazowy dwutlenek siarki, złożony z 1 obj. pary siarki i 2 obj. tleny. Dwutlenek siarki w pewnych warunkach do 2 obj. może przyłączyć jeszcze 1 obj. tlenu i wydać tym sposobem drugi związek, stały trójtlenek siarki.

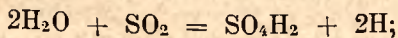
Dwutlenek siarki,  $\text{SO}_2$ . Związek ten jest bezbarwnym gazem ze znanym powszechnie duszącym zapachem spalonej siarki. Skrapla się łatwo, bo już przy  $-8^\circ$  na płyn bezbarwny, ruchliwy, krzepnący około  $-80^\circ$ ; płyn ten przy zwykłej temp. i zwykłym ciśnieniu ulatnia się nadzwyczaj szybko, pochłaniając przytem niezmiernie wiele ciepła. Woda rozpuszcza w sobie około 40 obj. dwutlenku siarki. Powstaje on przy spalaniu się w powietrzu lub tlenie siarki, albo pewnych związków, które ją zawierają; tworzy się on także przy silnem ogrzewaniu niektórych siarczanów, oraz przez rospadnięcie się kwasu siarczanego:



Tym ostatnim sposobem otrzymują dwutlenek siarki w fabrykach i pracowniach chemicznych, a w tym celu ogrzewają kw siarczany do wysokości temp. albo działają nań miedzią, rtęcią srebrem, węglem lub siarką; najczęściej używają miedzi (Cu)



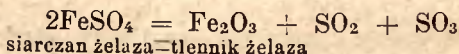
Dwutlenek siarki może się utleniać; w obecności wody łączy się na kw. siarczany z tlenem i wodorem, a inną część ostatniego wydziela:



wydzielony, jak wskazuje równanie, wodór działa in statu nascendi bardzo energicznie i może między innymi odbierać różnym związkom tlen, z którym daje wodę. Dwutlenek siarki przeto w obecności wody pośrednio wywołuje zjawiska odtlenienia czyli redukcji. Kiedyindziej wydzielony wodór in statu nascendi łączy się z innymi ciałami. Jednemu i drugiemu z tych działań ulegają szczególnie łatwo związki organiczne, a te z nich, które przedstawiają zabarwienia, pod wpływem dwutl. siarki i wody zostają wybielone. Skoro jednak następnie tlen atmosferyczny działa na nie, zmiana wywołana przez wodór zostaje zniesiona i pierwotna barwa powraca. Widzimy to na słomie, piórach i t. p. bielonych wilgotnym dwutlenkiem siarki, które po pewnym czasie przyjmują dawniejsze swe zabarwienia. Jeżeli wydzielony w powyższych warunkach wodór spotyka się z chlorem, to łączy się z nim na chlorowódz; korzystają z tego w celu usunięcia zbytecznego chloru np. z tkanin nim bielonych.

Dwutlenek siarki ma własności bezwodnika kwasowego i dlatego z ciałami zasadowymi w obecności wody wytwarza sole, zwane siarkonami.

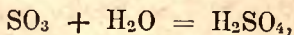
Trójtlenek siarki,  $SO_3$ . Mięszanina dwutlenku siarki z tlenem, prowadzona przez ogrzane ciała porowate (szczególniej przez tz. gąbkę platynową, tj. platynę bardzo rozdrobnioną), wydaje trójtlenek siarki. Ciało to tworzy się także przez silne ogrzewanie niektórych siarczanów, np. siarczanu żelaza:



Nakoniec wydziela się przy ogrzaniu kw. pirosiarczanego  $H_2S_2O_7$ :



Jest on ciałem krystalicznym, topi się przy  $15^\circ$  a wre przy  $46^\circ$ . Z małą ilością wody tworzy związek topliwy dopiero przy  $50^\circ$  i uważany dawniej za jakąś modyfikację trójtlenku siarki. Z większą ilością wody łączy się na kw. siarczany:





a połączeniu towarzyszy znaczne wydzielanie się ciepła. Na mocy tego trójtlenek siarki jest bezwodnikiem kw. siarczanego.

Oprócz opisanych, siarka z tlenem wydaje mało dotąd zbadane związki: półtorotlenek,  $S_2O_3$  i siedmiotlenek,  $S_2O_7$ .

### Związki siarki z tlenem i wodorem. (Kwasy tlenowe siarki).

Trzy pierwiastki: wodór, siarka i tlen łączą się pomiędzy sobą w wielu (9) stosunkach, dając przykład prawa wielokrotności stosunków. Wszystkie związki siarki z wodorem i tlenem są kwasami, tj. mogą wymieniać swój wodór na metale, wytwarzając sole. Szereg ich stanowią:

$H_2SO_2$	kw. wodorosiarkawy (lepiej—podsiarkawy)	} kwasy jednosiarkowe (monotijonowe)
$H_2SO_3$	„ siarkawy	
$H_2SO_4$	„ siarczany	} kwasy wielosiarkowe (politijonowe)
$H_2S_2O_3$	„ podsiarczany czyli tijosiarczany	
$H_2S_2O_5$	„ dwutijonowy	
$H_2S_3O_6$	„ trójtijonowy	
$H_2S_4O_6$	„ czterotijonowy	
$H_2S_5O_6$	„ pięcioletijonowy	
$H_2S_2O_7$	„ pirosiarczany.	

Opis tych ciał zaczniemy od najważniejszego z nich pod wszystkimi względami kwasu siarczanego,  $H_2SO_4$ .

**Kwas siarczany,  $H_2SO_4$ .** W stanie zupełnej czystości jest to płyn bezbarwny, z c. wł. 1,85, bezwonny, nielotny w temp. zwykłej i dopiero przy  $338^\circ$  ulegający wrzeniu, które jest połączone z częściowym rozkładem na  $SO_3$  i  $H_2O$ . Z wodą miesza się we wszystkich stosunkach, przyczem mieszanina zagrzewa się tak silnie, że skutkiem nagłego wytworzenia się pary wodnej może nastąpić rodzaj wybuchu; po ostudzeniu objętość mieszaniny jest mniejsza od sumy objętości części składowych. Kw. siarczany łączy się z wodą chemicznie, tworząc kilka wodoranów, a powinowactwo tych ciał do siebie jest tak znaczne, że kwas odbiera wodę ciałom, które ją zawierają; przeto używa się do suszenia, szczególnie gazów. Nawet w razie, gdy pewna materyja nie zawiera wody, lecz tylko wodór i tlen, może się zdarzyć, że pod wpływem kw. siarczanego dwa

te pierwiastki łączą się na wodę, zatrzymywaną przez kwas, a to, co było w pierwotnej materji, oprócz wodoru i tlenu, wydziela się. Tak zachowuje się kw. siarczany względem wielu materjy organicznych: drzewo np. złożone z węgla, tlenu i wodoru, pod jego wpływem daje wodę i węgiel; stąd materje podobne zwęglają się przy zetknięciu z kw. siarczanym, to jest czernieją i rospadają się na proszek węgla. Kwas siarczany ma smak w najwyższym stopniu kwaśny; roscieńczony 1000 objętości wody jeszcze wyraźnie smak ten uczuwać daje i w takim roscieńczeniu wewnątrz przyjęty nie jest szkodliwy; przeciwnie—bezwodny jest straszliwą trucizną, gdyż zwęgla tkanki organiczne.

Kwas siarczany może być otrzymany ze swoich pierwiastków drogą stopniowej syntezy. Siarka łączy się bezpośrednio z tlenem na dwutlenek siarki ( $\text{SO}_2$ ), który ogrzany z tlenem w obecności gąbki platynowej wydaje trójtlenek siarki ( $\text{SO}_3$ ); ten ostatni z wodą jako bezwodnik kwasowy łączy się na kwas siarczany. Dawniej otrzymywano ten kwas przez silne wypalanie siarczanu żelaza (zwanego także witryjolem żelaznym, skąd stara nazwa kwasu oleum vitrioli), przyczem, jak już wiemy, wytwarza się dwutlenek i trójtlenek siarki, albo też, jeżeli wypalanie odbywa się w przystępie powietrza, siarczan żelaza ( $\text{FeSO}_4$ ) pochłania tlen, wydając związek  $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_9$  ( $2\text{FeSO}_4 + \text{O} = \text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_9$ ), który przy dalszem działaniu ciepła rozkłada się na tlenek żelaza i bezwodnik kw. siarczanego ( $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_9 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_3$ ). W jednym lub drugim razie trójtlenek siarki wprowadzony do wody łączy się z nią na kw. siarczany. Jeżeli, po wprowadzeniu trójtlenku siarki w ilości dostatecznej do utworzenia kwasu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , przybywa on jeszcze w dalszym ciągu, to tworzy się kw. pirosiarczany ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3 = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ), który w wilgotnem powietrzu wydaje białe dymy. Taki kwas zwano dawniej kw. siarczanym dymiącym. Obecnie kwas siarczany otrzymują z dwutlenku siarki, tlenu i wody zapomocą sposobu, zwanego angielskim. Operacyja ta, odbywana w zakładach przemysłowych na olbrzymią skalę, prowadzi się w ogromnych izbach, zbudowanych z blachy ołowianej i zwanych komorami ołowianami (fig. 18). Dwutlenek siarki otrzymuje się przez palenie siarki, a częściej — jej związków



np. pirytów w piecach *a*; do utlenienia go służą pewne związki tlenowe azotu: kw. azotny ( $\text{NO}_2$ ) i czterotlenek azotu ( $\text{N}_2\text{O}_4$ );

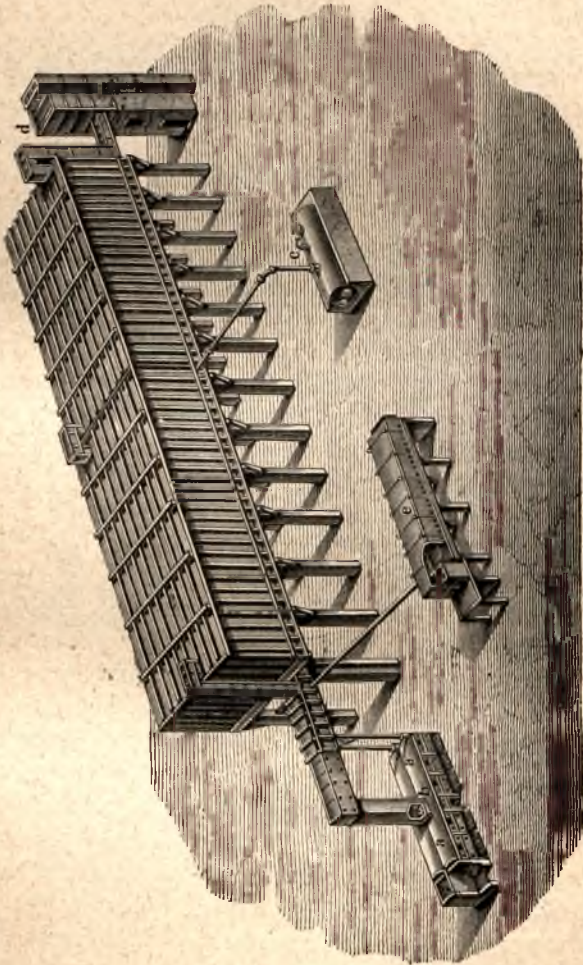
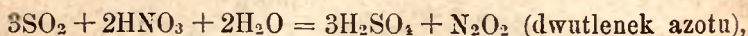


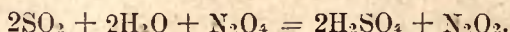
Fig 18.

pierwszy jest płynem i umieszcza się na płaskich naczyniach wewnątrz komór, drugi — gazem, który może być wytworzony przez działanie dwutlenku siarki na ogrzaną saletrę, umieszczoną na ognisku *b* (azofan potasu,  $\text{NO}_3\text{K}$ ), przyczem ta ostat-

nia przechodzi w siarczan potasu a czterotlenek azotu miesza się z dwutlenkiem siarki; nakoniec woda zostaje dostarczona do komór w postaci pary z kotła *c*. Działanie daje się wyrazić równaniem:



albo też:

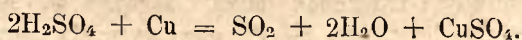


W jednym i drugim razie związek azotowy traci część tlenu i przechodzi w dwutlenek azotu, lecz ten ostatni, mieszając się z powietrzem, które do komory ołowianej ciągle jest dostarczane, łączy się z tlenem ( $\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{O} = \text{N}_2\text{O}_4$ ), dając napowrót czterotlenek azotu. Tym sposobem związek azotowy nie zużywa się przy fabrykacji i służy tylko za pośrednika, wyczerpującego tlen z powietrza i przenoszącego go na dwutlenek siarki. Jeżeli pary wodnej przybywa za mało, to tworzy się biały krystaliczny związek, złożony z siarki, azotu, tlenu i wodoru ( $\text{SNO}_3\text{H}$ ), zwany kwasem nitrosulfonowym; jego powstawanie dowodzi nieprawidłowego biegu roboty. Utworzony w komorach kwas siarczany spada na ich dno w postaci deszczu i tworzy warstwę płynną, która nieustannie, w miarę tworzenia się, odpływa do obszernych panwi ołowianych *e*. Tam przez ogrzewanie traci rozpuszczone w sobie gazy i część wody, zawsze dodawaną w nadmiarze, a kiedy strata wody dojdzie już do tego stopnia, że kwas zaczyna działać na ołów, przenoszą go do alembików platynowych i przez silniejsze ogrzewanie pozbawiają prawie zupełnie wody. Z alembików tych wychodzi kw. siarczany, zawierający jeszcze 1,5—2% wody, a nadto rozmaite zanieczyszczenia, pochodzące z materiałów użytych do fabrykacji oraz z przyrządów. Dla zupełnego oczyszczenia należy go poddać dystylacji, która jednak wody nie pozdawia go całkiem, gdyż przy wrzeniu kwas siarczany, jak wspomniano, rozkłada się na lotny trójtlenek siarki i wodę. Chcąc go mieć w stanie zupełnie bezwodnym, trzeba go silnie oziębnić, przy czem związek  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wydziela się w postaci kryształów.



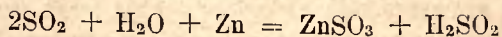
Kw. siarczany jest związkiem trwałym. Dopiero w temp. czerwonego żaru wobec ciał porowatych rozkłada się na tlen dwutlenek siarki i wodę. Rozkład taki nie może nigdy być zupełnym, gdyż, jak widzieliśmy, trzy wymienione ciała w podobnych warunkach łączą się także między sobą; w chłodniejszych zatem częściach przyrządu następuje nanowo tworzenie się kwasu, rozłożonego w częściach silniej ogrzanych. Mimo tego rozkład powyższy był proponowany jako fabryczny sposób otrzymywania tlenu, zwłaszcza, że dwutlenek siarki nie ginie, lecz zostaje zużyty do wyrabiania nowych ilości kw. siarczanego.

Kw. siarczany łączy się z wodą, oraz z wieloma ciałami; rozpuszcza w sobie mnóstwo materij, wywierając działania bardzo rozliczne i zależne od charakteru chemicznego owych materij; tu wspomnimy, że wiele ciał organicznych pod działaniem tego kwasu wydaje tak zwane związki sulfonowe, z których pewne mają ważne znaczenie przemysłowe. Kwas siarczany łatwo wymienia swój wodór na metale, tworząc wtedy sole zwane siarczanami. Platyna, złoto nie ulegają wcale jego działaniu; miedź, srebro, rtęć, ołów ulegają tylko kwasowi bezwodnemu i przy ogrzewaniu, przyczem jednak oprócz podstawienia metalu za wodór, idzie jeszcze i rozkład pewnej części kwasu według równania:



Zastosowania kwasu siarczanego są bardzo liczne—liczniej-sze może, niż jakiegobądź innego związku chemicznego. Dlatego też wyrabiają go w bardzo znacznej ilości, która np. w 1875 r. w Europie dochodziła 17 milionów centnarów.

**Kwas wodorosiarkawy** czyli podsiarkawy,  $\text{H}_2\text{SO}_2$ . Tworzy się przy działaniu cynku na wodny roztwór dwutlenku siarki:



i, pomieszany z nadmiarem wody, stanowi żółty płyn, szybko ulegający rozkładowi. Kwas ten i jego sole odznaczają się odtleniającem i odbarwiającem działaniem w stopniu jeszcze wyższym, niż dwutlenek siarki.

**Kwas siarkawy,  $H_2SO_3$ .** Znany właściwie tylko w postaci roztworu wodnego, który się tworzy przez działanie wody na dwutlenek siarki ( $SO_2 + H_2O = H_2SO_3$ ). Sole tego kwasu noszą nazwę siarkonów i niektóre mają znaczenie praktyczne.

**Kwas podsiarczany czyli tijosiarczany,  $H_2S_2O_3$ .** Sól sodowa tego kwasu,  $Na_2S_2O_3$ , zwana podsiarczanem sodu i używana w fotografii, do rozpuszczania związków srebra, tworzy się przez działanie dwutlenku siarki na mieszaninę siarku sodu z wodą sodu, albo przez gotowanie roztworu siarkonu sodu z siarką. Kwas jest tak dalece nietrwały, że w chwili wydzielenia od razu rozkłada się na siarkę, wodę i dwutlenek siarki.

**Kwasy wielosiarkowe (politijonowe).** Związki te są po większej części nietrwałe i głównie znane w postaci swoich soli. Mają znaczenie tylko teoretyczne.

**Kwas pirosiarczany,  $H_2S_2O_7$ .** Sposób tworzenia się tego kwasu był już wspomniany powyżej. Stanowi on ciało krystaliczne, topiące się około  $26^\circ$ . Obecnie otrzymują go w wielkich ilościach z trójtlenku siarki i kw. siarczanego, a w celu otrzymania trójtlenku rozkładają kw. siarczany zapomocą wysokiej temp. i mieszaninę dwutlenku siarki, wody i tlenu przedewszystkiem pozbawiają wody, a następnie przeprowadzają ponad ogrzaną gąbką platynową. Kw. pirosiarczany wydaje gęste dymy białe, gdyż przy zwyczajnej już temp. ulega dysocjacji na kw. siarczany i trójtlenek siarki. Tworzy on sole częstoć bardzo trwałe; używa się do otrzymywania pewnych związków sulfonowych organicznych, które są materiałem do wytwarzania barwników (np. sztucznej alizaryny).

### Związki siarki z chlorowcami.

Siarka łączy się bezpośrednio z pierwiastkami z grupy chloru, lecz ze wszystkich związków, jakie przy tem powstać mogą, tylko jeden ma pewne znaczenie praktyczne i ten tutaj zostanie opisany. Jest to

**Półchlorek siarki,  $S_2Cl_2$ .** Stopiona siarka łączy się z chlorem, wydając płyn żółty, wrący przy  $137^\circ$ ; posiadający woń nader nieprzyjemną. Z wodą ciało to rozkłada się na chloro-



wodór, siarkę i dwutlenek siarki. Półchlerek siarki rozpuszcza w sobie kauczuk i siarkę, skąd jego zastosowanie do mieszania wspomnianych ciał, czyli tz. wulkanizowania kauczuku.

**Związki siarki z tlenem i chlorowcami, oraz tlenem, chlorowcami i wodorem.**

Dwutlenek siarki łączy się bezpośrednio z chlorem pod wpływem promieni słonecznych, przyczem obadwa gazy wchodzą w związek w równych objętościach. Wytworzone ciało ma skład  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  i otrzymało nazwę chlorku sulfurylu. Trójtlenek siarki łączy się z chlorowodorem na związek  $\text{SO}_3\text{HCl}$ , zwany kwasem chlorosulfonowym. Oba te związki są płynami, dymiącymi w powietrzu i rozkładającymi się z wodą na kw. siarczany i chlorowódór. Godne uwagi są stosunki, jakie łączą te ciała z kw. siarczanym: w istocie, możemy wzór kw. siarczanego wyrazić w taki sposób:  $(\text{H}_2\text{SO}_4 = ) \text{SO}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{OH}$   
wzór kw. chlorosulfonowego:  $(\text{SO}_3\text{ClH} = ) \text{SO}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{Cl}$   
a wzór chlorku sulfurylu:  $(\text{SO}_2\text{Cl}_2 = ) \text{SO}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{Cl}$   
a wtedy okaże się, że związki, o których mówimy, są jakgdyby kwasem siarczanym, w którym z początku jedna, a następnie dwie grupy OH uległy zastąpieniu przez chlor.

W takim samym stosunku jak chlerek sulfurylu do kw. siarczanego znajduje się chlerek tjonnylu,  $\text{SOCl}_2$  do kw. siarkawego. Kw. siarkawy, jak wiemy, w stanie czystym nie jest znany, lecz skład jego soli pozwala mniemać, że gdyby go wydzielono, miałby wzór  $\text{SO}_3\text{H}_2$ . Wzór ten można wyrazić:  $\text{SO} \cdot \text{OH} \cdot \text{OH}$ , a chlerek tjonnylu— $\text{SO} \cdot \text{Cl} \cdot \text{Cl}$ —przedstawia produkt zastąpienia dwu grup OH w kw. siarkowym przez chlor.

Związków podobnych do trzech powyżej wzmiankowanych znamy jeszcze kilka; znamy także i związki bromowe im odpowiadające.

### Uwagi nad siarką i jój związkami.

Siarka przedstawia pierwiastek, w którego ogólnych własnościach nietrudno dojrzyć pewnego podobieństwa do tlenu. Najbardziej typowe związki jednego i drugiego z tych pierwiastków, to jest związki z wodorem, posiadają skład analogiczny—na jeden atom tlenu albo siarki przypadają w nich dwa atomy wodoru. Siarka więc, podobnie jak tlen, jest pierwiastkiem dwuwartościowym. Rospatrując związki chlorowców z wodorem, zwracaliśmy szczególną uwagę na wybitnie kwasowy charakter tych ciał: wodór ich nader łatwo może być zastąpiony przez metale, przyczem tworzą się sole. Związki chlorowców z wodorem są więc kwasami. Co do wody, to pamiętamy, że i jój wodór może być zastąpiony przez metale, związki jednak, tworzące się skutkiem takiego zastąpienia, tj. wodany i tlenki nie mogą być nazwane solami, gdyż mają wogóle własności zasadowe, podczas gdy sole są związkami obojętnymi. Zupełnie to samo stosuje się do siarkowodoru, z którego metale również wydzielają wodór, a podstawiając się na jego miejsce, wydają siarkowodany—jako produkt zastąpienia połowy wodoru przez metal i siarki—jako produkt zupełnego zastąpienia wodoru przez metal. Siarkowodany i siarki mają także zasadowy charakter, a ich roztwory są równie gryzące jak roztwory wodoranów i równie zmieniają czerwoną barwę lakmusową na niebieską. Sam jednak siarkowodór okazuje własności bardzo słabo kwasowe i nawet zlekka szczerwienia błękitny roztwór lakmusu. Wodany i tlenki metali z kwasami dają sole i wodę, siarkowodany i siarki—sole i siarkowodór.

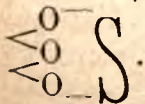
Mówiąc o wartościowości, zastrzegliśmy się, że własność ta nie może być uważana za niezmienną. Siarka jest dwuwartościowa względem wodoru i gdyby tę własność zachowywała w związkach z innymi pierwiastkami, to należałoby oczekiwać, że normalny jój związek z tlenem będzie zawierał 1 atom tlenu (równowartościowy z 2 at. wodoru) na 1 atom siarki. Takiego jednak związku nie znamy wcale, a natomiast istnieją związki  $SO_2$  i  $SO_3$ ; w pierwszym z nich siarka jest jakoby



czterowartościowa (gdyż 2 at. tlenu są równowartościowe z 4 at. wodoru), w drugim zaś sześciowartościowa (dla tój samėj przy- czyny). Można jednak ominąć konieczność przypuszczania zmiennėj wartościowości siarki w tych związkach, przyjmując, że w pierwszym z nich dwa atomy tlenu są między sobą zwią- zane połową swėj wartościowości. Jeżeli jednostkę wartościo- wości oznaczymy przez kreskę, to np. znaki chloru, bromu itp. możemy pisać  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  itp., a znaki tlenu, siarki i tp.  $\text{O}^-$ ,  $\text{S}^-$  itp. Otóż możemy sobie wyobrazić, że atom tlenu zużywa np. w wodzie każdą z jednostek wartościowości na przyłączenie oddzielnego atomu wodoru i wzór wody przyjmie wtedy postać

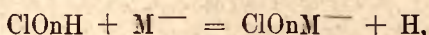
$\text{O} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{---} \\ \text{H} \end{array}$ , lecz w dwutlenku wodoru połowa wartościowości tlenu zużywa się na połączenie ze sobą dwu atomów tlenu, a reszta dopiero na przytrzymanie atomów wodoru i wzór dwutlenku wodoru będzie  $\text{O} \begin{array}{c} \text{---} \text{H} \\ \text{---} \\ \text{---} \text{H} \end{array}$ . Podobne rozumowanie można zastosować

i do tlenków siarki, przyjmując, że w dwutlenku dwa atomy tlenu łączą się między sobą tak, jak w dwutlenku wodoru, a po- zostającą połowa wartościowości służy do przyłączenia dwuwar- tościowego atomu siarki  $\text{O} \begin{array}{c} \text{---} \text{S} \\ \text{---} \end{array}$ ; w trójtlenku zaś atomy tlenu tworzą łańtuch jeszcze dłuższy, przyczem z ogólnėj sumy ich jednostek wartościowości (6),  $\frac{4}{6}$  zużywa się na ich wzajemne połączenie, a tylko  $\frac{2}{6}$  na przytrzymanie dwuwartościowego ato- mu siarki; wzór trójtlenku siarki byłby w takim razie



Charakterystyczną i ciekawą grupę związków stanowią kwasy siarki. Widzieliśmy, wyliczając ich wzory, że wszystkie one, na rozmaite ilości atomów tlenu i siarki, zawierają po dwa atomy wodoru. To stanowi ich różnicę od kwasów tlenowych, jakie tworzą chlorowce, gdyż tamte wszystkie zawierają po 1 atomie wodoru. Dla kwasów tlenowych chloru możemy napisać wzór ogólny  $\text{ClO}_n\text{H}$ , gdzie n oznacza jakąkolwiek liczbę

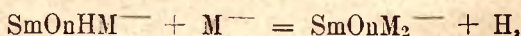
od 1 do 4, dla kwasów siarki wzór taki mógłby mieć postać  $\text{SmOnH}_2$ , gdzie  $m$  wyraża liczby od 1 do 5,  $n$ —liczby od 2 do 7, ilość zaś atomów wodoru jest zawsze też sama. Działanie jakiegokolwiek metalu równowartościowego z wodorem, który możemy oznaczyć np. przez  $\text{M}^-$ , na kwasy tlenowe chloru da się wyrazić przez równanie ogólne:



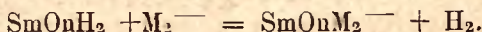
podczas, gdy działanie takiegoż samego metalu na kwasy tlenowe siarki ma dwie kolejne fazy. W pierwszej zastąpieniu ulega tylko jeden atom wodoru:



przyczem tworzy się związek, złożony z siarki, tlenu, metalu i wodoru. Ten ostatni może być jeszcze zastąpiony przez metal i dlatego ma charakter wodoru kwasowego; ta okoliczność skłania nas do nazywania związku  $\text{SmOnHM}^-$  solą kwaśną. Drugą fazą działania metalu na kwas jest właśnie wyrugowanie i zastąpienie tej reszty wodoru:



przyczem tworzy się związek, złożony z siarki, tlenu i metalu zwany dla odróżnienia solą obojętną. Rozumie się, że obie fazy można przedstawić w jednem równaniu:

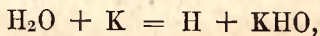


Ponieważ to wszystko, co może zastępować wodór w kwasach, nosi nazwę zasady (solnej), przeto kwasy, zawierające jeden atom wodoru w swym składzie i mogące wytwarzać sole z jednym tylko atomem metalu, nazywają się jednozasadowymi. Kwasy siarki mają po dwa atomy wodoru i noszą przeto nazwę dwuzasadowych. Kwasy dwuzasadowe dają dwa szeregi soli: kwaśnych i obojętnych.

Chlorek tijonylu, chlorek sulfurylu i kwas chlorosulfonowy są związkami, których skład rzuca pewne światło na wewnętrzne stosunki pomiędzy atomami pierwiastków, tworzących te



związki i spokrewnione z niemi kwasy siarkawy i siarczany. Chlor w tych związkach, jak widzieliśmy, zastępuje grupę złożoną z atomu tlenu i atomu wodoru. Grupa ta zatem posiada jakoby pewien stopień niezależności w tem znaczeniu, że zachowuje się jak atom pierwiastku np. wodoru, gdyż może być zastąpiona przez równowartościowy z tym ostatnim chlor. Grupa ta sama przez się odrębnie istnieć nie może, dlatego że dwuwartościowy atom tlenu z jednowartościowym atomem wodoru stanowią kompleks rozporządzający jeszcze jedną wolną jednostką wartościowości; w tych razach przeto, kiedy wydzielić się może, przyłącza się zaraz do jakiegoś pierwiastku, albo podobnej do siebie grupy atomów. Z powodu tej wolnej jednostki wartościowości grupę OH nazywamy nienasyconą, chcąc wyrazić przez to, że jednostka wartościowości tlenu, którą ona rozporządza, ma dążność do związania się z podobną wolną jednostką. Jeżeli przypomnimy sobie działanie jakiegokolwiek metalu na wodę, np.



to spostrzeżemy, że i w tej przemianie grupa OH bierze udział, przyłączając się do jednowartościowego atomu potasu ( $\text{K}^{\text{---}}$ ). Grupę tę nazywamy grupą wodorotlenową (hidroksylową), albo hydroksylem, albo wreszcie, w wyrazach złożonych, oznaczamy ją przez przystawkę oksy. Oddzielając hydroksyle od reszty atomów we wzorach kwasu siarkowego i siarczanego, otrzymaliśmy wyrażenia  $\text{SO} \cdot \text{OH} \cdot \text{OH}$  i  $\text{SO}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{OH}$ , które przedstawiają nam skład tych kwasów z uwzględnieniem tej okoliczności, że hydroksyle w pewnych razach występują jako odrębne całości. To uwzględnienie rozszerza wartość wzoru, który już teraz przedstawia nie tylko skład cząsteczki, lecz i pewne przemiany, jakich ona doświadczyć może w danych okolicznościach. Wzór taki nazwie się wyrozumowanym czyli racjonalnym, ponieważ wyprowadzamy go nie tylko na zasadzie jednego doświadczenia, wprost mającego na celu określenie składu danego związku, lecz i na zasadzie rozmaitych przemian, jakim ten związek ulega. Roskład atomów wewnątrz cząsteczki związku, jaki przedstawiają wzory wyrozumowane, wcale nie przesądza

kwestyi budowy materyi z atomów: ustawienie atomu wodoru obok atomu tlenu, a zdala od atomu siarki we wzorze racjonalnym bynajmniej nie wyraża przypuszczenia, że te atomy są istotnie tak ułożone w przestrzeni. Wzór racjonalny streszcza tylko chemiczną budowę ciała, to jest pozwala odrazu, na pierwszy rzut oka przewidzieć, jakie z tego ciała utworzyć się mogą produkty rozkładu, podstawienia i t. d.

## Selen i telur.

Jeżeli przypomnimy sobie owe podobieństwa, jakich istnienie było wykazane przy opisie grupy pierwiastków, nazwanych chlorowcami, to będziemy mieli przybliżony obraz stosunków, powtarzających się pomiędzy siarką, selenem i telurem. W istocie—same pierwiastki występują w naturze obok siebie, towarzyszą sobie prawie zawsze: chlorowce np. w wodzie morskiej, a siarka, selen i telur w pirytach; też same sposoby służą do wydobywania ich ze związków: w obu grupach sposób ten polega w zasadzie na utlenieniu metalu połączonego tam z chlorowcem, tu zaś z siarką, selenem lub telurem, różnica spoczywa w tem jednym, że chlorowce same się nie utleniają, gdy pierwiastki podobne do siarki dają związki z tlenem; nakoniec własności fizyczne chlorowców są podobne i tylko jakgdyby stopniowane w zależności od ich ciężarów atomowych (c. wł. odniesionych do wodoru) i zupełnie tak samo własności fizyczne siarki, selenu i teluru. Co do własności chemicznych, to pamiętamy, że sposoby łączenia się z innymi pierwiastkami, powinowactwo do nich, sposoby rozkładu związków, a przede wszystkim forma związków, tj. skład cząsteczki z atomów i jej budowa chemiczna dla wszystkich chlorowców były jednakowe, z koniecznym uwzględnieniem stopniowań zależnych od cięż. at. Własności siarki, selenu, teluru, a w pewnej mierze i własności tlenu są także między sobą podobne i stopniują się równolegle ze zmianami ciężarów atomowych tych pierwiastków.

Selen ma znak Se, c. at. = 79, przedstawia odmiany alotropijne, odpowiadające odmianom siarki, c. wł. jednej z nich



4, 5 a barwa ciemnoczerwona, innéj 4, 8 i barwa stalowoszara; topi się powyżéj  $200^{\circ}$  a wre przy  $700^{\circ}$  wydając ciemnożółtą parę. Związek jego z wodorem, selenowodór,  $\text{SeH}_2$ , tak z zewnętrznych, jak i z chemicznych własności jest zupełnie podobny do siarkowodoru; ma jednak zapach silniejszy i bardziej gryzący, oraz łatwiej się rozkłada. Dwutlenek selenu,  $\text{SeO}_2$ , jest już ciałem krystalicznym (gdy  $\text{SO}_2$  jest gazem), lecz własności bezwodnika kwasowego dzieli z dwutlenkiem siarki i z wodą wydaje  $\text{SeO}_3\text{H}_2$ , kwas selenawy, którego sole (seleniony) są podobne do siarkonów zarówno postacią krystaliczną jak i własnościami chemicznymi. Kwas selenny,  $\text{SeO}_4\text{H}_2$ , nawet z pozoru od kwasu siarczanego odróżnić się nie daje, przedstawiając, jak i ten ostatni gęsty, ciężki i bardzo kwaśny płyn; rozkłada się on jednak daleko łatwiej od kw. siarczanego.

Telur, ze znakiem  $\text{Te}$  i c. at. = 128, jest również znany w dwu odmianach, z których jedna ma pozór metaliczny, t. j. białą barwę z odcieniem niebieskawym i połysk taki, jak np. cyna. C. wł. teluru wynosi 6,24, topi się około  $500^{\circ}$  a wre w bardzo wysokiej temp., dając żółtawą parę. Wzory związków teluru, np.  $\text{TeH}_2$ , telurowodór,  $\text{TeO}_2$ , dwutlenek teluru,  $\text{TeO}_4\text{H}_2$ , kwas telurny — są, jak widzimy, analogiczne z wzorami związków siarki i selenu, własności zaś, z zastrzeżeniem stopniowania, podobne. Stopniowanie w téj grupie pierwiastków polega na trudniejszym tworzeniu się odpowiednich związków i mniejszój ich trwałości w miarę tego, im c. at. wyższy.

---

Cztery pierwiastki: tlen, siarka, selen i telur tworzą grupę pierwiastków, których związki z wodorem:  $\text{OH}_2$ ,  $\text{SH}_2$ ,  $\text{SeH}_2$  i  $\text{TeH}_2$  zawierają w sobie po dwa atomy wodoru. Atomy tych pierwiastków przeto okazują dwa razy więcéj przyciągania chemicznego względem atomów wodoru, aniżeli atomy chlorowców. Możemy je nazwać pierwiastkami dwuwartościowemi, a ze względu na głównego przedstawiciela téj grupy nadajemy im niekiedy nazwę tlenowców.

## A z o t.

Z opisanych dotychczas pierwiastków znaczniejsza część występuje w przyrodzie w postaci związków, a w stanie rodzimym albo wcale nie, albo tylko rzadko; oprócz tego związki tamtych pierwiastków przeważnie należą do liczby stałych i płynnych części składowych kuli ziemskiej. Azot jest pierwiastkiem, którego najznaczniejsza ilość znajduje się w naszej przyrodzie w stanie wolnym, gdyż wchodzi on do składu atmosfery, stanowiąc prawie  $\frac{1}{5}$  jej objętości. Wprawdzie i związki azotu spotykają się często w przyrodzie, [lecz ilość tego pierwiastku w nich zawarta nie może być równana z ilością wolnego azotu w atmosferze.

Powietrze, oprócz azotu, zawiera w sobie tlen, parę wodną czyli wilgoć, dwutlenek węgla, amoniak i małe przymieszki innych jeszcze związków, a nadto pył, t. j. drobne cząstki ciał stałych najrozmaitszego składu i pochodzenia. Wszystkie te ciała mogą jednak być oddzielone od azotu i to stosunkowo dość łatwo, ponieważż jedne z nich mechanicznie (pył), drugie chemicznie mogą być zatrzymane przez rozmaite materyje. Kiedy już z powietrza wydzielimy wszystko, oprócz azotu i tlenu, to pozostała mieszanina dwu gazów jest tem, co w fizyce nosi nazwę powietrza czystego. Z tej mieszaniny tlen może być wydzielony zapomocą jakiegokolwiek ciała palnego — najlepiej takiego, które daje produkt spalania nielotny — i wtedy azot pozostaje jako czysty pierwiastek.

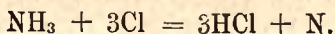
Azot ma znak N (nitrogenium), c. at. = 14. Jest on gazem cokolwiek lżejszym od powietrza, gdyż biorąc ostatnie za 1, c. wł. azotu wyraża się przez ułamek 0,972. Zamiana azotu na ciało płynne wymaga niezmiernie wielkiego ciśnienia i niskiej temp., tak, że do ostatnich czasów był zaliczany do gazów trwałych. Barwy, smaku i zapachu, jak wiemy z codziennego doświadczenia, nie posiada, co mu nadaje podobieństwo do wodoru i tlenu; od pierwszego z tych gazów różni się jednak tem, że jest niepalny, a od drugiego — że nie podtrzymuje zjawisk palenia się i życia. Wogóle azot w stanie pierwiastku



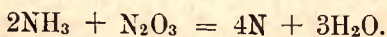
odznacza się małym powinowactwem do innych pierwiastków, rodzajem (jeżeli tak nazwać można) o ciężkości, z jaką wchodzi w związki. W istocie kilka zaledwie pierwiastków (bor, tytan) łączy się z nim energicznie; pozostałe tylko w wyjątkowych okolicznościach dają związki z azotem, a związki te nierzadko w tychże samych warunkach ulegają rozkładowi. Zupełnie jednak zmienia się charakter azotu, kiedy raz już połączył się z jakim innym pierwiastkiem: atomy jego nabywają wtedy znacznej energii chemicznej, a związki odznaczają się wybitnymi własnościami.

Znaczenie związków azotu dla gospodarstwa przyrody jest bardzo wielkie. Dość będzie przytoczyć tutaj, że azot wchodzi do składu istot organicznych i mianowicie do składu materij białkowatych, które są głównym podścieliskiem zjawisk życia. Ciała białkowe zawierają w swym składzie węgiel, azot, tlen, wodór i siarkę w bardzo znacznej ilości atomów; kiedy życie organizmu ustaje, ciała białkowe ulegają rozkładowi na wielką liczbę prostszych od siebie związków, przyczem ich azot tworzy przeważnie związek z wodorem, tzn. amonijak,  $\text{NH}_3$ .

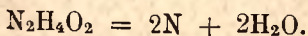
Dla otrzymania azotu czystego na większą skalę metoda wydzielenia go z powietrza nie jest całkowicie odpowiednia, ponieważ zjawiska palenia się ustają, zanim jeszcze cała ilość tlenu zostanie zużyta. Łatwo jednak pierwiastek ten otrzymać z jego związków. I tak, pod działaniem chloru amonijak,  $\text{NH}_3$ , wytwarza chlorowódz i wydziela azot:



Dalej, jeżeli amonijak pomieszamy z trójtlenkiem azotu,  $\text{N}_2\text{O}_3$ , to następuje wytworzenie się wody i wydzielenie azotu:



Nakoniec — i ten sposób zwykle bywa używany — azoton amonu,  $\text{N}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , przez ogrzewanie rozkłada się na azot i wodę:



Zamiast gotowego azotonu amonu biorą mieszaninę, w której on utworzyć się może, a mianowicie mieszaninę azotonu potasu z chlorkiem amonu i poddają ją ogrzewaniu.

Zastosowań technicznych azot nie ma wcale; w pracowniach naukowych bywa niekiedy używany do wytworzenia atmosfery obojętnej chemicznie.

Azot został wydzielony przez Rutherforda przy końcu zeszłego wieku.

### Związek azotu z wodorem. Amoniak.

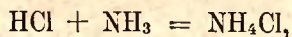
Atmosfera ziemską posiada w sobie stale pewne ilości amoniaku, chociaż bardzo niewielkie, gdyż wyrażające się zaledwie w milionowych częściach objętości. Amoniak tutaj pochodzi w części z rozkładu ciał organicznych, w części zaś tworzy się z pierwiastków (z powietrza i pary wodnej) pod wpływem elektryczności atmosferycznej. Z atmosfery spłókuje go deszcze i sprowadzają na ziemię, w której znajduje się on niezależnie od tego, jako produkt rozkładu organizmów. Znaczenie amoniaku w przyrodzie jest olbrzymie, gdyż w jego postaci i w postaci związków, jakie on tworzy, organizmy (roślinne) czerpią i przyswajają azot, niezbędny do ich życia.

Amoniak może być otrzymany przez bezpośrednią syntezę. Wodór z azotem łączą się, chociaż zwolna, pod wpływem ciemnych wyładowań elektrycznych i przytem z daną objętością azotu łączy się trzy razy większa objętość wodoru: z tych czterech objętości pierwiastków tworzą się dwie objętości związku. Musimy zatem amoniakowi przyznać skład cząsteczki  $\text{NH}_3$ . Iskry elektryczne zwolna rozkładają amoniak na pierwiastki, przyczem dwie objętości amoniaku dają 3 obj. H i 1 obj. N.

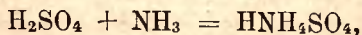
Wypadków tworzenia się amoniaku przy warunkach sztucznych znamy kilka. Tak np. z ciał organicznych azotowych powstaje on nie tylko przez gnicie, lecz także przy ich rozkładzie pod wpływem wysokiej temp.; w ten sposób np. węgiel kamienny, zawierający w sobie aż do 2% azotu, poddany suchej dystylacji, tj. ogrzewaniu bez dostępu powietrza, wydziela prawie wszystek swój azot w postaci amoniaku. Nadto związki tlenowe azotu przechodzą w amoniak pod działaniem wodoru in statu nascendi.



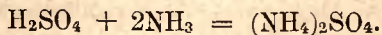
Amoniak,  $\text{NH}_3$ , jest gazem, którego c. wł. w porównaniu z powietrzem = 0,588, w porównaniu zaś z wodorem = 8,5. Stąd ciężar cząsteczki ( $2 \times 8,5$ ) = 17. Gaz ten jest bezbarwny, lecz odznacza się nadzwyczaj ostrym zapachem i gryzącym smakiem. Palenia się ciał nie podtrzymuje, a sam jest wprawdzie palny, ale do tego stopnia trudno, że w powietrzu płonie tylko wtedy, kiedy temperatura obu gazów jest nieustannie podnoszona przez jakieś obce źródło ciepła; w czystym tlenie pali się łatwiej. Ważną cechą amoniaku jest łatwość, z jaką rospuszcza się w wodzie: 1 ctm. sz. wody przy  $0^\circ$  i normalnem ciśnieniu rospuszcza 1100 ctm. sz. amoniaku. Rostwór taki ogrzany wydziela część gazu, gdyż już przy  $20^\circ$  rospuszczalność jego jest prawie o połowę mniejsza; przy wrzeniu gaz uchodzi całkowicie. Rostwór amoniaku w wodzie nosi nazwę amonii. Jeszcze łatwiej niż z wodą amoniak łączy się z kwasami, przyczem powstają związki krystaliczne, we wszystkich względach podobne do soli i zwane przeto solami amonowemi. Kwasy jednozasadowe przyłączają jedną cząsteczkę amoniaku, dwuzasadowe mogą przyłączyć jedną—i wtedy sól amonowa jest kwaśną—lub dwie—i wtedy jest obojętną. Przy zjawisku, o którym mówimy, nie wydziela się żadna część składowa ani z kwasu, ani z amoniaku i ta okoliczność różni stanowczo powstawanie soli amonowych od tworzenia się soli metalicznych. Tworzenie się soli amonowych może być podane za przykład zjawiska łączenia się. Tak z chlorowodoru i amoniaku powstaje chlorek amonu:



z kw. siarczanego i amoniaku, zależnie od ilości ostatniego, albo siarczan kwaśny amonu:



albo siarczan obojętny amonu:



Sole amonowe okazują wielkie podobieństwo do soli potasu, sodu i wogóle metali jednowartościowych—przy nich zatem będą

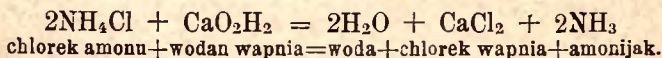
opisane. Amonijak łącząc się z kwasami może dawać związki obojętne (niekwaśne) czyli sole, mówimy przeto, że on zobojętnia kwasy. Amonijak ma smak taki sam, jak potaż gryzący i na czerwony lakmus działa tak, jak ten ostatni — okazuje on zatem własności zasadowe.

Amonijak skrapla się pod ciśnieniem 7 atmosfer przy zwykłej temp. i daje bardzo ruchliwy płyn, który szybko parując wywołuje znaczne oziębienie. Na małą skalę skroplenie amonijaku może być wykonane w t. z. rurce Faradaya, to jest mocnej rurce szklananej, zgiętej nakształt litery V (fig. 19) i której jedno ramię *a* jest napełnione związkiem amonijaku z chlorkiem srebra a drugie *c* puste. Wspomniany związek przez ogrzanie wydziela amonijak, który nie znajdując ujścia i, skupiając się w pustym ramieniu rurki, wywiera sam na siebie ciśnienie, dostateczne do zamienienia go na płyn. Po ochłodzeniu pierwszego ramienia gaz amonijakowy napowrót zostaje pochłonięty przez związek srebrny.



(Fig. 19)

Otrzymywanie amonijaku na wielką skalę polega na działaniu tlenków oraz wodorów metali na sole amonowe. Przykładem podobnego działania może być zjawisko, zachodzące przy ogrzewaniu mieszaniny chlorku amonu z wodanem wapnia:



Według przytoczonego równania otrzymują amonijak w fabrykach a chlerek amonu potrzebny w tym celu pochodzi albo z fabryk gazu oświetlającego, gdzie ten gaz wyrabiają przez suchą dystylację węgla kamiennego, albo też z osobnych fabryk, przerabiających umyślnie w tym celu nieczystości miejskie. Dawniej sprowadzano chlerek amonu z gorących i pustynnych okolic ziemi, gdzie na opał używano nawozu wielbłądów, który paląc się wydziela sole amonowe, osiadające w kominach. Przemysł wyrabiania chlorku amonu kwitł wówczas w Libii w pobliżu ruin świątyni Jowisza Amona, skąd produkt otrzymał nazwę sal ammoniacum, skróconą później na salmijak.

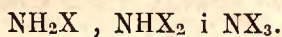


Do otrzymywania amonijaku może być użyta każda sól amonowa.

Amoniak ma liczne i ważne zastosowania. W postaci skroplonego gazu używa się w maszynach Carrégo do sztucznego otrzymywania lodu; w roztworze wodnym jest materiałem do przygotowania rozmaitych soli amonowych, używa się do wywabiania plam tłustych, ma zastosowania lekarskie, farbierskie i t. d.

### Związki azotu z chlorowcami.

Bespośrednio azot nie łączy się z chlorowcami, lecz pierwiastki te z łatwością zastępują wodór amonijaku, przyczem (oznaczając jakikolwiek chlorowiec przez X) powstają związki:



Wszystkie związki, pod powyższe wzory podciągnąć się dające, są to ciała niezmiernie nietrwałe, rozkładając się z wybuchem. Tak np. chlorek azotu,  $\text{NCl}_3$ , ciało płynne, tworzące się przy działaniu chloru w nadmiarze na amoniak, wybucha przy słabem ogrzaniu, za wstrząśnieniem, skutkiem obecności pewnych ciał, jakoto tłuszczów, olejków i t. d. Wybuch chlorku azotu jest daleko silniejszy niż wybuch prochu, a że nadto następuje częstokroć bez żadnej widocznej przyczyny, ciało to więc jest nadzwyczaj niebezpieczne. Cokolwiek mniej silnie wybucha tzw. jodek azotu, czarny proszek, stanowiący zapewne mieszaninę związków  $\text{NH}_2\text{J}$ ,  $\text{NHJ}_2$  i  $\text{NJ}_3$ , który się tworzy przez ucieranie sproszkowanego jodu z roztworem amonijaku w wodzie.

### Związki azotu z tlenem.

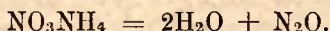
Tlen i azot łączą się ze sobą bezpośrednio pod wpływem iskier elektrycznych, ale łączenie się to jest mało energiczne. Ze zaś utworzony związek pod działaniem wysokości temp. iskier elektrycznych, napowrót rospada się na tlen i azot, przeto

w miarę powstawania zostaje niszczoney. Związek powstający pod wpływem elektryczności jest tlenkiem kwasowym i jeżeli znajduje ciało zasadowe wydaje z niem sól. Otóż w obecności ciała zasadowego użyte do doświadczenia ilości tlenu i azotu łączą się ze sobą aż do ostatka, ponieważ związek ich zostaje natychmiast usuwany z przestrzeni, w której zjawisko się odbywa. W atmosferze ziemskiej spotykamy podobne do wymienionych warunków: w niej tlen znajduje się obok azotu, a wyładowania elektryczne odbywają się nader często; oprócz tego w atmosferze jest zawsze pewna ilość ciała zasadowego—amonijaku. Dlatego to podczas burz elektrycznych w powietrzu tworzą się zawsze sole amonowe kwasów azotawego i azotnego, które deszcz spłókuje, a następnie ziemia pochłania.

Związków tlenu z azotem znamy pięć, a szereg ich stanowi klasyczny przykład prawa wielokrotności stosunków. Skład tych związków wyraża się jak następuje:

$N_2O$  (2 obj.= $2 \times 14$  cz. na w. N, 1 obj.=16 cz. na w. O)—tlenek azotu,  
 $N_2O_2$  (2 obj.= $2 \times 14$  cz. na w. N, 2 obj.= $2 \times 16$  cz. na w. O)—tlennik azotu,  
 $N_2O_3$  (2 obj.= $2 \times 14$  cz. na w. N, 3 obj.= $3 \times 16$  cz. na w. O)—trójtlenek azotu,  
 $N_2O_4$  (2 obj.= $2 \times 14$  cz. na w. N, 4 obj.= $4 \times 16$  cz. na w. O)—czterotlenek azotu  
 $N_2O_5$  (2 obj.= $2 \times 14$  cz. na w. N, 5 obj.= $5 \times 16$  cz. na w. O)—pięciotlenek azotu

Tlenek azotu,  $N_2O$ . Kwas azotny pomięszany z wielką ilością wody i oziębiony, pod wpływem niektórych metali, np. cynku, traci swój wodór i część tlenu, przechodząc w tlenek azotu. Azotan amonu,  $NO_3NH_4$ , ogrzewany, rozpada się na wodę i tlenek azotu:

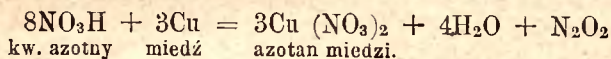


Tym sposobem otrzymują ten związek. Jest on gazem półtora raza cięższym od powietrza, bez barwy i woni, ze słabym słodkawym smakiem. Skrapla się dopiero pod ciśn. 30 atm. przy  $0^\circ$ , a szybko parując może obniżyć temp. do  $-140^\circ$ . 1 obj. wody przy  $0^\circ$  rozpuszcza 1,3 obj. tlenku azotu. Ciała, które paląc się w tlenie, wydają wiele ciepła, mogą także palić się w tlenku azotu, a nawet ilość ciepła wytworzona przez spalenie danej wagi jakiegoś ciała w danej obj. tlenku azotu, jest



większa, aniżeli przy spaleniu w takiejże obj. tlenu. Pochodzi to stąd, że podczas tworzenia się tlenku azotu ciepło zostaje pochłonięte, a podczas palenia się w nim jakiego ciała następuje rozkład tlenku azotu na azot i tlen, przyczem ciepło się uwalnia. Zwierzęta mogą przez czas pewien oddychać tym gazem, lecz zjawiska życiowe nie odbywają się wtedy normalnie. Jeżeli tlenek azotu wprowadzamy do naszych płuc, uczuwamy pewnego rodzaju odurzenie, jak od chloroformu, poczem następuje bezwładność i utrata wrażliwości. Używają przeto tlenku azotu przy operacjach chirurgicznych, a niekiedy nadają mu nazwę gazu rozweselającego, gdyż odurzenie, które sprawia, ma być dla niektórych osób przyjemne.

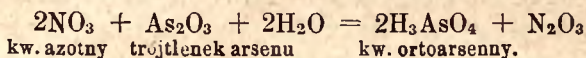
**Tlennik azotu,  $N_2O_2$ .** Kwas azotny pod wpływem pewnych metali, np. miedzi, rozkłada się z wydzieleniem tlenniku azotu:



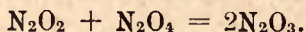
Tlennik azotu jest gazem, którego c. wł. mało się różni od powietrza. Jest on bezbarwny, o smaku zaś jego i zapachu sądzić nie możemy, ponieważ mieszając się z powietrzem natychmiast zmienia swój skład. Skrapla się trudno, przy  $-11^\circ$  potrzeba do tego 104 atm. Obficie rospuszcza się w roztworze tzw. koperwasu żelaznego (siarczaniu żelaza). Płonący fosfor pali się w tym gazie równie świetnie, jak w tlenie, siarka jednak gaśnie, gdyż ciepło jej płomienia nie wystarcza do rozkładu tlenniku azotu na pierwiastki. Pomieszany z tlenem, tlennik azotu przybiera dwa atomy tego pierwiastku, przechodząc w czterotlenek azotu ( $N_2O_2 + O_2 = N_2O_4$ ), który odróżnia się brunatno-czerwoną barwą; tlennik azotu może więc służyć do wykrycia obecności tlenu w mieszaninie gazów. Ponieważ 1 obj. tlenniku azotu waży 15 razy więcej niż równa obj. wodoru, cząsteczka zatem tego związku waży 30 ( $2 \times 15$ ) razy więcej od atomu wodoru. Taki skład odpowiada wzorowi NO, tj. wielkości cząsteczki o połowę mniejszej niż przyjęta przez nas powyżej. Tlen jest pierwiastkiem dwuwartościowym, azot zaś (w  $NH_3$ ,  $NCl_3$  i t. p.) — trójwartościowym: tlennik azotu przeto przedstawia związek, w którym pierwiastki nie nasycają

wzajemnie swych wartościowości. Ażeby uniknąć takiego nie-nasyconego wzoru, uprościć równania, w których tlenik azotu występuje, a wreszcie, aby skład jego upodobnić do składu innych tlenków azotu, bardzo często wzór jego wyrażają w taki sposób, jak i my tutaj czynimy, to jest przez  $N_2O_2$ .

Trójtlenek azotu,  $N_2O_3$ . Kwas azotny pod wpływem pewnych związków, np. mączki, trójtlenku arsenu, oddaje swój wodór i część tlenu, przechodząc w trójtlenek azotu:

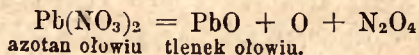


W powyższy sposób otrzymany trójtlenek azotu jest zawsze pomięszany z innymi tlenkami azotu. Ażeby otrzymać go w stanie czystym, należy mieszaninę równych objętości czterotlenku i tleniku azotu przeprowadzać przez ogrzaną rurkę, a następnie silnie oziębić:



Trójtlenek azotu tworzy się także i przez działanie małej ilości wody na czterotlenek azotu. Jest on płynem szafirowym, wrącym przy niskiej temp., którego własności jednak nie mogą być dokładnie zbadane z powodu wielkiej nietrwałości.

Czterotlenek azotu,  $N_2O_4$ . Przy działaniu trójtlenku arsenu na kwas azotny pomięszany z wodą tworzy się czterotlenek azotu; łatwiej jednak otrzymać go przez ogrzewanie azotanu ołowiu, który rozkłada się na tlenek ołowiu, tlen i  $N_2O_4$ .



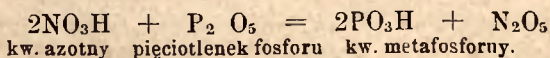
Nakoniec związek ten powstaje, jak już wiemy, przez połączenie tleniku azotu z tlenem.

Czterotlenek azotu jest płynem, wrącym przy  $22^\circ$ , barwy żółtej, której odcień tem jest ciemniejszy, im temp. wyższa. Około  $-9^\circ$  zastyga w ciało krystaliczne białe, podczas gdy para jest brunatna, coraz ciemniejsza w miarę ogrzewania, a przy  $150^\circ$  — nieprzezroczysta i bardzo ciemna. Gęstość tej pary także zmienia się z temperaturą, tak, że blisko punktu

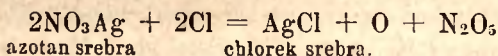


wrzenia odpowiada ona wzorowi  $N_2O_4$ , a przy  $150^\circ$ —wzorowi  $NO_2$ . Czterotlenek azotu jest więc ciałem, które łatwo ulega dysocjacji: cząsteczka  $N_2O_4$  w temp. wyższych rozdziela się na 2 cząsteczki  $NO_2$ , które odwrotnie—w temp. niższych znowu się łączą.

Pięciotlenek azotu,  $N_2O_5$ . Kwas azotny pod działaniem ciał silnie łączących się z wodą, a mianowicie pięciotlenku fosforu, traci wodór i część tlenu, przechodząc w pięciotlenek azotu:



Azotan srebra, słabo ogrzany w suchym chlorze, daje chlorek srebra, tlen i pięciotlenek azotu:

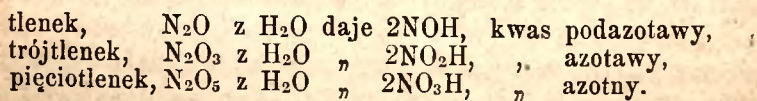


Pięciotlenek azotu jest ciałem krystalicznym białym, które topi się na płyn ciemnożółty już przy  $30^\circ$  i zarazem rozkłada na tlen i czterotlenek. Szybko ogrzany wybucha. Przechowany być nie może, ponieważ rozkłada się bez widocznej przyczyny bardzo prędko i nieraz z wybuchem.

### Związki azotu z tlenem i wodorem.

#### Kwasy azotu.

Z pięciu opisanych tlenków azotu trzy, a mianowicie tlenek, trójtlenek i pięciotlenek, są bezwodnikami kwasów:

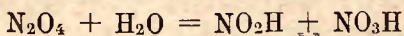


Widzimy, że wszystkie te kwasy mają w swym składzie po 1 at. wodoru (są jednozasadowe), a ilość tlenu zwiększa się stopniowo od 1 do 3 atomów.

**Kwas podazotawy,  $NOH$ .** W stanie wolnym kwas ten nie został dotychczas otrzymany. Jego sól potasowa,  $NOK$ , tworzy

się przez działanie wodoru w chwili wydzielenia na azoton potasu,  $\text{NO}_2\text{K}$ .

**Kwas azotawy,  $\text{NO}_2\text{H}$ .** Jest produktem działania wody na trójtlenek azotu. Przy zmieszaniu czterotlenku azotu z wodą (powyżej  $0^\circ$ ) tworzy się mieszanina kwasów azotawego i azotowego.



i dlatego kw. azotawy i jego sól amonowa znajdują się w powietrzu podczas burzy oraz w wodzie deszczowej. W stanie zupełnie czystym kwas ten jest mało zbadany, gdyż łatwo się zmienia. Sole jego zwane azotonami, najłatwiej otrzymywać przez odtlenienie soli kw. azotowego; tak azoton potasu,  $\text{NO}_2\text{K}$ , otrzymuje się przez ogrzewanie azotanu potasu,  $\text{NO}_3\text{K}$ , z ołowiem, przyczem ołów utlenia się kosztem jednego atomu tlenu z azotanu potasu. Niektóre azotony mają zastosowania w praktyce chemicznej.

**Kwas azotny,  $\text{NO}_3\text{H}$ .** Kwas azotny, jak już wiemy, tworzy się w atmosferze drogą syntezy, powstaje on nadto przy zupełnem utlenieniu się związków, zawierających azot, a mianowicie związków organicznych, które przy rozkładzie wydzielają swój azot w postaci amonijaku. Stąd kwas azotny jest ciałem w przyrodzie bardzo rozpowszechnionem, lecz, jako kwas, wywiera silne działanie na ciała zasadowe i wytwarza z niemi sole. Sole te noszą nazwę azotanów a ich obecność może być wykazana wszędzie, gdzie tylko odbywają się zjawiska rozkładu materij organicznych. Tak, znajdują się one w wodach zaskórnych, w ziemi ornój, w gruntach miejskich, a w stajniach, składach odpadków zwierzęcych i nieczystości tworzą się tak obficie, że kryształują ich pokrywają tynk zabudowań, które, jak mówią, pokwitają niemi. Nakoniec niektóre azotany (sodowy) znajdują się i w łonie ziemi, jako pokłady znacznej niekiedy grubości i rościągłości. W pracowni chemicznej kw. azotny mógłby być otrzymany przez działanie wody na pięcioletek azotu, oraz na czterotlenek azotu, lecz do sposobów tych nie uciekają się nigdy, ponieważ daleko łatwiej ciało to otrzymane być może ze swoich soli. W istocie każda sól przedsta-



wia skład kwasu, w którym tylko na miejscu atomów wodoru znajdują się atomy metalu. Jeżeli atomy metalu w soli zastąpimy przez wodór, to widocznie otrzymamy kwas. Na tej zasadzie mówimy, że kwas jest solą, w której znaczenie metalu ma wodór (porówn. str. 32, gdzie mowa o metalicznych właściwościach wodoru). Otóż w praktyce korzystamy często z tego stosunku pomiędzy kwasami i solami dla otrzymywania jednych i drugich. W tym względzie opieramy się na następującej zasadzie: Jeżeli styka się ze sobą pewna liczba ciał (prostych lub złożonych), z których powstać może pewna liczba ciał nowych, to zawsze tworzą się te spośród tych ostatnich, których powstawaniu i wydzielaniu się z przestrzeni, w której odbywa się zjawisko, najbardziej sprzyjają warunki zewnętrzne, otaczające mieszaninę. Na przykładzie łatwiej będzie objaśnić podaną zasadę: Przy ogrzaniu mieszaniny chlorku srebra ( $\text{AgCl}$ ) z kwasem siarczanym ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) tworzy się lotny w wyższej temp. chlorowódz i siarczan srebra nielotny w żadnej temp., przeciwnie—jeżeli do roztworu siarczanu srebra w wodzie dolejemy kwasu solnego—tworzy się nierozpuszczalny w wodzie chlorek srebra i łatwo rozpuszczalny kw. siarczany. Dwa powyższe zjawiska mogłyby być poczytane za przeciwne jedno drugiemu, gdybyśmy nie zwrócili uwagi na to, że o przebiegu ich stanowią okoliczności zewnętrzne: w pierwszym razie wyższa temp., ułatwiająca wydzielenie się z mieszaniny ciała lotnego, a w drugim środek, w którym zjawisko się odbywa, to jest woda nierozpuszczająca w sobie chlorku srebra i sprzyjająca przeto wydzielenia się tego ciała z obrębu, w którym dokonywa się przemiana chemiczna. W rzeczy samej, przy zmianie warunków, zjawiska powyższe muszą się także zmienić. Tak kw. siarczany nie wydziela chlorowodoru z chlorkiem srebra w temp. bardzo niskiej, a w roztworze siarczanu srebra w amonijaku chlorowódz nie tworzy osadu chlorku srebra, dopóki tylko znajduje się w mieszaninie amoniak, ponieważ ten ostatni obficie rozpuszcza w sobie chlorek srebra. Biorąc mieszaniny rozmaitych soli i kwasów i mieszając je w różnych warunkach fizycznych, możemy z nich otrzymywać rozmaite ciała nowe skutkiem zjawisk podwójnej wymiany, podobnych do tych, które odbywać się

mogą w mieszaninach chlorku srebra z kw. siarczanym lub siarczanu srebra z chlorowodorem.

Stosując powyższe zasady do kwasów i soli, możemy powiedzieć, że w mieszaninie jakiegokolwiek kwasu z jakąkolwiek solą może nastąpić zamiana miejsc pomiędzy wodorem kwasu a metalem soli, więc np. w mieszaninie kw. siarczanego,  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , z azotanem sodu,  $\text{NaNO}_3$ , połowa wodoru z kwasu przejdzie na miejsce sodu w soli i powstanie z jednej strony kwas azotny,  $\text{HNO}_3$ , z drugiej zaś—kwaśny siarczan sodu,  $\text{NaHSO}_4$ . Jeżeli warunki fizyczne ułatwiać będą taką przemianę, to odbędzie się ona aż do końca i przy użyciu właściwych (odpowiadających ciężarom cząsteczkowym) ilości obu ciał, po ukończeniu przemiany nie znajdziemy już ani kw. siarczanego, ani azotanu sodu. Warunkiem ułatwiającym przemianę, o której mowa, jest wyższa temp., ponieważ jój wpływem kw. azotny łatwo zamienia się na parę i uchodzi z miejsca, w którym odbywa się przemiana, podczas gdy kw. siarczany, siarczan kwaśny sodu, oraz azotan sodu są ciałami nielotnymi.

Tak więc kw. azotny w pracowniach i fabrykach chemicznych otrzymuje się z azotanu sodu lub jeszcze lepiej potasu przez oblanie téj soli kw. siarczanym. Mieszaninę umieszczamy w retorcie szklanej i ogrzewamy a para kw. azotnego uchodzi przez szyję retorty do oziębionego odbieralnika, w którym się skrapla (fig. 20).

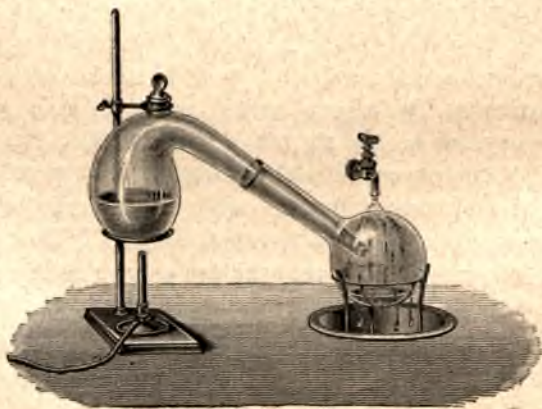


Fig. 20.



Czysty kw. azotny jest płynem bezbarwnym, z nadzwyczajnie kwaśnym i gryzącym smakiem i niezbyt silnym zapachem, w powietrzu wilgotnem dymi, w wodzie rospuszcza się we wszystkich stosunkach, a mieszanina się zagrzewa. C. wł. tego ciała wynosi 1,53 a punkt wrzenia  $86^{\circ}\text{C}$ . Pod wpływem światła słonecznego zwolna roskłada się na tlen, wodę i mieszaninę tlenków azotu, które nadają reszcie gazu żółtą barwę. Podobny rozkład odbywa się szybciej przy ogrzewaniu, tak, że kw. azotny ciągle zmienia temp. wrzenia, a mianowicie podnosi ją, aż dopóki nie dojdzie do  $120,5^{\circ}\text{C}$ ., wtedy zaś wre pewnego rodzaju wodan kwasu azotnego czyli związek jego z wodą, mający c. wł. 1,41 i trwalszy od czystego kwasu.

Kw. azotny,  $\text{HNO}_3$ , zawiera w swym składzie 76,1% tlenku, którego część łatwo wydziela. Z drugiej strony możemy go rozpatrywać jako związek grupy hydroksylowej, OH, z grupą nitrową,  $\text{NO}_2$ , która również w wielu razach oddziela się i przechodzi do ciał innych, zetkniętych z kwasem. Te dwa charaktery objaśniają nam działanie chemiczne kw. azotnego. W istocie znaczna liczba ciał pod wpływem kw. azotnego ulega utlenieniu, którego produkty są zależne od jakości utleniającego się ciała: jod, siarka i niektóre inne pierwiastki niemetaliczne dają kwasy; większa część metali, daje tlenki, które z resztą kwasu azotnego wytwarzają sole; nakoniec rozmaite ciała złożone utleniają się w sposób, niedający się przedstawić ogólnie. Na wiele ciał, zawierających w składzie chemicznym węgiel i wodór, kwas azotny działa, podstawiając swoją grupę nitrową za wodór—powstające wtedy ciała noszą nazwę związków nitrowych. Tak np. benzol,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , z kw. azotnym daje nitrobenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)$  i wodę. Grupa nitrowa przeto jest równoważnościowa z 1 at. wodoru.

Na zasadzie powyższego, kw. azotny jest silnym działaczem chemicznym, utlenia bowiem bardzo energicznie, nitruje i nakoniec rospuszcza w sobie prawie wszystkie ciała. Działaniu jego nie ulegają tylko niektóre związki krzemowe i kilka metali. Stąd płyną rozliczne jego zastosowania, tembardziej ważne, że związki nitrowe w części są ciałami wybuchającemi przy rozkładzie, w części zaś odznaczają się żywemi i trwałemi barwami; są one także nieraz punktem wyjścia dla innych

związków, ważnych przez swe zastosowania—tak np. ze wspomnianego nitrobenzolu przez działanie wodoru in st. nasc. przechodzimy do aniliny,  $C_6H_5(NH_2)$ , która jest materiałem pierwotnym dla fabrykacyi tak dziś ważnych farb anilinowych. Nitrującem działaniem kw. azotnego objaśniają się trwale żółte plamy, które on tworzy na naszej skórze, na wełnie, jedwabiu, piórach i t. d. Wreszcie z rozmaitemi ciałami organicznemi kw. azotny wydaje produkty innéj budowy niż związki nitrowe, chociaż błędnie uważane częstokroć za podobne, a odznaczające się nadzwyczajną siłą wybuchową przy rozkładzie; do jakich należy nitrogliceryna, bawelna strzelnicza i inne.

Sole kw. azotnego, azotany, są to po większej części związki rozpuszczalne w wodzie, łatwo i pięknie krystalizujące. Przy ogrzewaniu rozkładają się z wydzieleniem tlenu, stąd ich mieszaniny z ciałami palnemi spalają się żywo i niekiedy z wybuchem. Proch strzelniczy jest mieszaniną azotanu potasu (saletry potasowej) z węglem i siarką. Przy tworzeniu się azotanów z kwasu i metalu wodór zwykle nie wydziela się w stanie wolnym, lecz przez tlen kwasu zostaje spalony na wodę. Pewna część kwasu azotnego ulega przytem odtlenianiu, a nawet w niektórych razach działanie wodoru może się posunąć aż do wytworzenia amonijaku.

### Hidroksyljak.

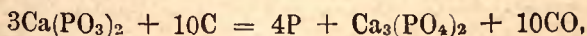
Przedstawiając wzór amonijaku przez  $NH_2(H)$ , rozdzielamy jego cząsteczkę na atom wodoru i grupę  $NH_2$ , która w rzeczy samej posiada takż sam stopień samodzielności chemicznej, jak np. grupa nitrowa,  $NO_2$ . Grupa  $NH_2$  nosi nazwę grupy amidowej. Jeżeli atom wodoru w amonijaku zastąpimy przez hydroksyl,  $OH$ , to otrzymamy wzór  $NH_2(OH)$ , przedstawiający związek grupy amidowej z hydroksylem i odpowiadający t. z. hydroksyljakowi czyli hydroksylaminowi. Ciało to jest jednym z produktów działania wodoru in st. nasc. na kwas azotny i jego sole, a także na kw. azotawy i azotony, oraz na tlenik azotu. Hidroksyljak jest znany w roztworze wodnym, jako ciało dość łatwo ulegające rozkładowi na azot, wodę i amo-



nijk i obdarzone silnemi własnościami zasadowemi, skutkiem których z kwasami wydaje szereg soli. Sole hydroksyljaku są podobne do soli amonowych.

## F o s f o r.

Fosfor nigdy w przyrodzie nie znajduje się w stanie gotowego pierwiastku, ponieważ silne jego powinowactwo do tlenku staje temu na przeszkodzie. Przeciwnie związki fosforu, a mianowicie sole kwasów fosforowych należą do ciał niezmiernie rozpowszechnionych i ważnych. Fosforany wapnia (fosforyt, wawelit, apatyt) są pospolite w państwie kopalnem, a małe ilości tych soli znajdują się wszędzie w ziemi ornój; stąd dostają się do roślin, którym do wzrostu są nieodbitnie potrzebne i nakoniec z roślinami przechodzą do organizmów zwierzęcych. Zwierzęta można nazwać zbieraczami fosforanów, ponieważ wszystkie one w rozmaitych tkankach swego ciała zawierają związki fosforu. Najobficiej wszakże zbiera się fosforan wapnia w tkance kostnej zwierząt kręgowych: 100 cz. świeżych kości zawiera w sobie około 58 cz. ciał mineralnych, a 80% z tych ostatnich przypada na (orto-) fosforan wapnia. Dla zniszczenia materij organicznych, zawartych w kościach, poddają je wypaleniu, po którym zostaje biała ziemista materija (popiół albo mąka z kości), złożona głównie z ortofosforanu obojętnego wapnia,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Kw. siarczany działa na ten związek w tak sposób, że tworzy siarczan wapnia i ortofosforan kwaśny wapnia,  $\text{HCaPO}_4$ , a ten zmieszany z węglem przy wypalaniu traci przedewszystkiem (z 2 cząsteczek) wodę i część tlenu, wydając metafosforan wapnia,  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ , który nakoniec z nową ilością węgla przy bardzo wysokięj temp. roskłada się według równania:



t. j. wydzielają się cztery atomy fosforu, odradza się 1 cząst. ortofosforanu obojętnego wapnia i wydziela się 10 cząst. tlenku węgla. Otrzymywanie fosforu wymaga bardzo wysokięj temp.

i odbywa się w retortach z gliny ogniotrwałej, których szyje wchodzą pod wodę. Ażeby zaś nie marnować materji organicznej kości, oddzielają ją zapomocą przegrzanej pary wodnej, przyczem otrzymuje się klej z kości, albo też kości traktują kwasem solnym, który rozpuszcza fosforan wapnia a pozostawia materję org. (chondrynę). Otrzymany w taki sposób fosfor oczyszcza się zapomocą filtrowania przez skórę zamszą pod ciepłą wodą i odlewa w laski. Do zupełnego oczyszczenia jest potrzebna dystylacja fosforu.

Fosfor ma znak P (phosphorus), ciężar atomu = 31, gęstość pary w temp. bliskich punktu wrzenia = 124, cząsteczka więc fosforu składa się z 4 atomów ( $\frac{124}{31} = 4$ ), co stanowi wyjątkową własność. C. wł. w porównaniu z wodą = 1,83. Fosfor może się krystalizować w postaci należącej do szeregu prawidłowego, jest bezbarwny lub słabo żółtawy, przeświecający. Przy 44°C. topi się na płyn bezbarwny, który przy oziębianiu częstokroć zatrzymuje stan płynny, pomimo, że temp. spada znacznie poniżej punktu topliwości; wre przy 290°C. wydając bezbarwną parę. We względzie chemicznym fosfor odznacza się bardzo silnem powinowactwem do znacznej liczby pierwiastków, a przedewszystkiem do tlenu, z którym się łączy już przy zwykłej temp., a nawet przy niższych. Powolnemu łączeniu się fosforu z tlenem towarzyszy słabe światło, dające się dostrzegać tylko w ciemności, przyczem wydzielanie ciepła jest tak słabe, że termometr nie wykazuje go wcale. Takie powolne utlenienie się, połączone z wydzielaniem słabego światła nazywamy fosforescencyją. Przy fosforescencyi wytwarza się jednak i ciepło i jeżeli fosfor zostanie otoczony złym przewodnikiem ciepła (watą, papierem, proszkiem węgla) i pozostawiony w powietrzu, to po pewnym czasie, skutkiem nagromadzenia się ciepła w dostatecznej ilości, zapala się płomieniem. Temp. 60°, a więc małego wyższa nad p. t. wystarcza już do zapalenia fosforu; takie ogrzanie łatwo można wywołać przez tarcie—zatem fosfor potarty zapala się płomieniem. Jest zatem to ciało bardzo niebezpieczne przy zachowywaniu i transporcie i utrzymują je zawsze pod wodą. Fosfor w wodzie się nie rozpuszcza, mało w spirytusie, lecz bardzo obficie w siarku węgla.



Pod wpływem światła słonecznego, temperatury bliskiej p. wrz. i pewnych czynników chemicznych fosfor przechodzi w odmianę alotropijną, zupełnie różną we wszystkich własnościach od opisaną. Tamtę nazywają fosforem białym krystalicznym, tę, o której teraz będzie mowa — fosforem czerwonym bezkształtnym. W nową tę postaci fosfor przedstawia się jako ciało, nieokazujące nawet śladów budowy krystalicznej, ma c. wł. 2, 1, barwę ciemno czerwoną. Fosfor czerwony bezkształtny nie topi się i nie zamienia na parę, a ogrzany do temperatury bliskiej wrzenia białej odmiany ( $270^{\circ}$ ) przechodzi napowrót w tę ostatnią. W siarku węgla jest nierozpuszczalny i podobnie we wszelkich innych płynach. Energija chemiczna odmiany czerwonej jest o wiele mniejsza niż białej: z tlenem łączy się dopiero około  $240^{\circ}$  a w zwykłej temp. wcale się nie utlenia. Nakoniec ważną różnicę między temi dwiema odmianami stanowi ich działanie na organizm: gdy bowiem fosfor biały jest jedną z najokropniejszych trucizn, działającą zabójczo zarówno przez wprowadzenie do żołądka jak i przez drogi oddechowe w postaci pary,— fosfor czerwony wcale nie wywiera działania na organizm, w którego płynach jest nierozpuszczalny. Odmianę czerwoną otrzymują fabrycznie przez długie ogrzewanie białej do temp.  $240^{\circ}\text{C}$ . w naczyniach szczelnie zamkniętych.

Fosfor czerwony beskształtny przez ogrzewanie ze stopionym ołowiem do wysokiej temp. przechodzi w inną jeszcze odmianę, przedstawiającą się jako ciało krystaliczne ciemno-fioletowej barwy z metalicznym połyskiem. Ta nowa odmiana ma c. wł. 2,34 i o ile wiadomo jest jeszcze mniej energiczna od czerwonej beskształtniej.

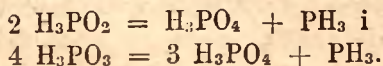
Głównem zastosowaniem fosforu, na które zużywa się prawie cała produkowana jego ilość, jest wyrób zapalek. Głównka zwyczajnej zapalarki jest utworzona z mieszaniny, w której skład wchodzi fosfor, jakiegokolwiek ciała, dostarczające przy ogrzaniu tlenu (tlenki ołowiu, dwutlenek manganu), którego zadaniem jest wzmocnienie zjawiska palenia się, a wreszcie materyja klejowata (guma, dekstryna), utrzymująca spójność mieszaniny i dodatki, niemające znaczenia dla sprawy chemicznej np. barwniki i ciała pachnące. Przy wyrabianiu podobnej masy materyjały mieszejają się z sobą nagorąco, stąd niebezpieczeństwo

pożaru i konieczność dla robotników oddychania zabójczą parą fosforu. Gotowa zapalka także nie może być nazwana przedmiotem zupełnie bezpiecznym, gdyż zapala się przez tarcie o każdą szorstką powierzchnię. Te względy skłaniają do poszukiwań nad wynalezieniem zapalek mniej niebezpiecznych. Ważnym krokiem na tej drodze jest wynalazek t. z. zapalek szwedzkich, które w główkach nie zawierają fosforu, lecz tylko chlo-ran potasu (dostarczający tlenu przy ogrzaniu) i różne materyje palne; zapalka szwedzka zapala się tylko przy potarciu o powierzchnię, na której znajduje się fosfor czerwony.

### Związki fosforu z wodorem.

Fosfor z wodorem bezpośrednio w połączenie nie wchodzi ubocznymi jednak drogami można otrzymać trzy związki z tych pierwiastków złożone.

**Fosforyjak**  $\text{PH}_3$  (fosforowodór gazowy), jest gazem bezbarwnym, z silnym i nieprzyjemnym zapachem, przypominającym zepsute ryby; jest bardzo łatwo zapalny. Skład jego przypomina amonijak,  $\text{NH}_3$  i fosfor jest w nim trójwartościowy, podobieństwo jednak we własnościach jest niewielkie, gdyż, jak pamiętamy, amonijak ma wybitne własności zasadowe i łączy się ze wszystkimi kwasami, wydając sole amonowe, podczas gdy fosforyjak łączy się tylko z niektórymi kwasami, a powstające przy tem związki, które dla analogii należałoby nazywać solami fosfonowemi, nie okazują własności soli. W rzeczy samej znamy np. jodek fosfonu,  $\text{PH}_2\text{I}$ , tworzący się z  $\text{PH}_3$  i  $\text{HI}$ , który jednak różni się od jodku amonu,  $\text{NH}_4\text{I}$ , tem, że pod działaniem wody rozkłada się na fosforyjak i jodowodór, gdy jodek amonu rozpuszcza się bez rozkładu na wzór wszystkich soli. Fosforyjak może być otrzymany w stanie czystym przez ogrzewanie kwasów podfosforawego,  $\text{H}_3\text{PO}_2$  i fosforawego  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , przyczem oba te kwasy przechodzą w kw. ortofosforuy według równań:





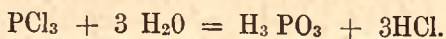
**Fosforowodór płynny,  $P_2 H_4$ .** Fosfor, ogrzewany z jakimkolwiek wodanem metalu rozpuszczalnym w wodzie i z wodą, wydaje podfosforon metalu, fosforyjak i małą ilość fosforowodoru płynnego. Para tego ostatniego ma własność samowolnego zapalania się w powietrzu przy zwykłej temp. i dla tego gaz, w powyższy sposób otrzymany, zapala się sam przez się. Jeżeli gaz ten przechodzi przez rurki oziębione, to fosforowodór płynny ulega skropleniu.

**Fosforowodór stały,  $P_4 H_2$ .** Fosforowodór płynny po pewnym czasie rozpada się na fosforyjak i związek  $P_4 H_2$ , który jest ciałem żółtem, niekryształicznym, łatwo zapalnym.

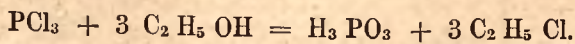
### Związki fosforu z chlorowcami.

W związkach tych, a głównie w związkach fosforu z chlorem okazuje się, że fosfor może być nie tylko trój- ale i pięciowartościowym pierwiastkiem. Wszystkie te związki tworzą się bezpośrednio z pierwiastków i mają tę cechę wspólną, że z wodą rozkładają się na odpowiedni kwas fosforu i kwas chlorowcowodorowy.

**Trójchlorek fosforu,  $PCl_3$ .** Fosfor biały zapala się w suchym chlorze, łącząc się z nim na trójchlorek. Związek ten jest płynem bezbarwnym, dymiącym w powietrzu. Z wodą doświadcza rozkładu:



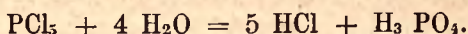
Jeżeli zamiast wody użyć jakiegokolwiek związku, zawierającego w sobie grupę hidroksylową (OH), to przemiana będzie analogiczna, lecz zamiast chlorowodoru utworzy się jakiś inny związek. Tak np. z alkoholem etylowym,  $C_2 H_5 OH$ , trójchlorek fosforu daje kw. fosforawy i chlorek etylu:



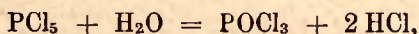
Z powodu takiego działania trójchlorek fosforu używa się w pracowniach chemicznych jako środek, zapomocą którego

można zastąpić grupę hydroksylową przez chlor w rozmaitych związkach.

**Pięciochlorek fosforu,  $\text{PCl}_5$ .** Trójchlorek fosforu może przyłączyć do swego składu jeszcze dwa atomy chloru na cząsteczkę. Powstaje wtedy pięciochlorek, który jest ciałem krystalicznym, żółtawem, równie silnie jak poprzedni dymiącem w powietrzu i rozkładającym się z wodą. Produktem działania wody na pięciochlorek, obok chlorowodoru, jest kw. ortofosforny:



Pięciochlorek używa się w tym samym celu co i trójchlorek. Jeżeli na związek ten działa niewielka ilość wody (np. wilgoć powietrza), to rozkład zatrzymuje się, jak gdyby na fazie pośredniej:



a utworzony związek  $\text{POCl}_3$ , zwany **tlenochlorkiem fosforu**, jest produktem zastąpienia 2 at. jednowartościowego chloru przez 1 at. dwuwartościowego tlenu. Tlenochlorek fosforu jest ciałem płynnym; z wodą rozkłada się dalej na chlorowódór i kw. ortofosforny.

Związki bromu z fosforem są zupełnie podobne co do składu i własności do zw. chlorowych. Jod łączy się w dwu stosunkach:  $\text{PJ}_3$  i  $\text{P}_2 \text{J}_4$ . Z fluorem znany związek  $\text{PF}_5$ .

### Związki fosforu z tlenem.

Fosfor łączy się z tlenem w dwu stosunkach.

**Trójtlenek fosforu,  $\text{P}_2 \text{O}_3$ ,** tworzy się przy zetknięciu fosforu z suchym powietrzem przy zwykłej temp. Jest białym proszkiem, który łatwo się zapala, z wodą wydaje kw. fosforawy,  $\text{H}_3 \text{PO}_3$ .

**Pięciotlenek fosforu,  $\text{P}_2 \text{O}_5$ .** Nad fosforem, który pali się płomieniem w suchym powietrzu lub tlenie, unosi się gęsty biały dym, osiadający na ścianach naczynia i pobliskich przedmiotach w postaci białego niekrystalicznego proszku. Jest to



pięciotlenek fosforu, który bywa otrzymywany przez palenie fosforu. Związek ten jest trudno lotny, odznacza się nadzwyczajną cheiwością, z jaką przyciąga wodę, a rozpuszczając się w tym płynie, tak silnie się zagrzewa, że gdy go wrzucamy do wody, słyhać szmer, jak przy zanurzaniu rozżarzonego metalu. Z powodu takiego przyciągania wody pięciotlenek fosforu używa się w pracowniach naukowych do osuszania gazów. Przy działaniu pięciotlenku fosforu na wodę tworzy się zrazu kw. metafosforny, a następnie kw. ortofosforny.

### Związki fosforu z tlenem i wodorem.

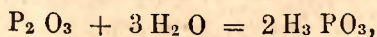
#### Kwasy fosforowe.

Związków tego rodzaju znamy wiele. Ważniejsze z nich i lepiej poznane są następujące:

$H_3 PO_2$	— kw. podfosforawy.	
$H_3 PO_3$	— „ fosforawy, którego bezwodnikiem jest $P_2O_3$ .	
$HPO_3$	— „ metafosforny	} których bezwodnikiem jest $P_2O_5$ .
$H_3 PO_4$	— „ ortofosforny	
$H_4 P_2O_7$	— „ pirofosforny	

**Kwas podfosforawy,**  $H_3 PO_2$ . Z trzech atomów wodoru, zawartych w cząsteczce tego związku, tylko jeden może być zastąpiony przez metal, tak, że kwas ten jest jednozasadowy; przypuścić musimy, że w nim tylko jeden atom wodoru znajduje się w hydroksylu, dwa zaś pozostałe są w inny sposób ugrupowane. Stąd wzór budowy kw. podfosforawego jest  $(H_2 PO) OH$ . Sole tego kw. powstają, jak wspomniano wyżej, przy działaniu rozpuszczalnych wodańców na fosfor. Czysty kwas może być otrzymany z podfosforonu barytu przez działanie kw. siarczanego, który osadza nierozpuszczalny siarczan barytu. Jest to ciało krystaliczne, nietrwale.

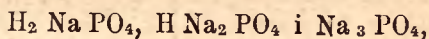
**Kwas fosforawy,**  $H_3 PO_3$ , tworzy się przez działanie wody na swój bezwodnik, tj. na trójtlenek fosforu:



oraz, jak powiedziano wyżej, przy działaniu wody na trójchlorek fosforu. Jest ciałem krystalicznym, przyciągającym wilgoć.

**Kwas metafosforny,  $HPO_3$ .** Zwykle przedstawia się w postaci masy szklistej nietłotnej. W wodzie rozpuszcza się z wolna lecz obficie i w roztworze tym przechodzi w kw. ortofosforny. Otrzymują go przez ogrzewanie fosforu (białego lub czerwonego) z kw. azotnym i następnie długie ogrzewanie do czerwoności masy pozostałej po odparowaniu. Używa się w medycynie. Sole jego są zwykle niekrystaliczne.

**Kwas ortofosforny,  $H_3PO_4$ .** Jakkolwiek wzór jego różni się od poprzedniego tylko o 1 cząst. wody ( $HPO_3 + H_2O = H_3PO_4$ ) i jakkolwiek kw. ortofosforny może się utworzyć z metafosfornego przez przyłączenie wody, a odwrotnie strata wody z kw. ortofosfornego prowadzi do utworzenia kw. metafosfornego, — to jednak kw. ortofosforny jest samodzielnym związkiem, którego wszystkie 3 at. wodoru mogą być zastąpione przez metale. Kwas ten jest trójzasadowy i może przeto dawać trzy szeregi soli, np. z sodem:



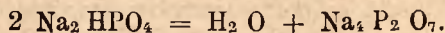
ostatnia tylko jest obojętną, a dwie pierwsze kwaśnemi. Rozumie się, że atomy wodoru mogą być zastępowane i przez rozmaite metale np.



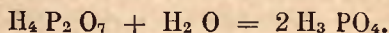
Kw. ortofosforny otrzymuje się przez utlenienie fosforu kw. azotnym i odparowanie płynu w umiarkowanym cieple. Powstaje także przez wielokrotne traktowanie popiołu z kości kw. siarczanym, oddzielanie za każdym razem wytworzonego siarczanu wapnia i odparowywanie roztworu. Tworzy się przy działaniu odpowiedniej ilości wody na  $PCl_5$ , oraz na  $P_2O_5$ , na koniec jest najstalszym związkiem fosforu, w który przechodzą inne kwasy przy utlenieniu i rozmaitych innych przemianach. Kw. ortofosforny w stanie zupełnie czystym jest ciałem krystalicznym; pospolicie znany w postaci gęstego syropu. Temu to kwasowi odpowiadają sole fosforne znajdujące w przyrodzie i wyrabiane w różnych celach technicznych.



Kwas pirofosforny,  $H_4 P_2 O_7$ , tworzy się przez długie ogrzewanie poprzedniego do  $240^{\circ}$ ; sole jego powstają z ortofosforanów, zawierających jeszcze 1 at. wodoru, przez silne ogrzewanie, np.:



Rostwór kw. pirofosfornego w wodzie szybko zmienia się w kw. ortofosforny:

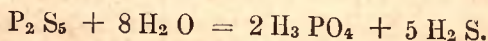


Rostwory soli ulegają analogicznej zmianie dopiero po długim gotowaniu.

Kwasy orto-, meta i pirofosforny oraz ich sole, rozpuszczalne w wodzie, mogą być rozróżnione na zasadzie własności odpowiednich soli srebrnych i zachowania się względem białka (z jaj). Kw. ortofosforny i jego sole dają w roztworach soli srebra żółty osad  $Ag_3 PO_4$  i nie ścinają białka; kw. metafosf. i jego sole dają biały osad metafosforanu srebra,  $Ag PO_3$  i ścinają białko; kw. pirofosf. i jego sole dają również biały osad  $Ag_4 P_2 O_7$ , lecz nie ścinają białka.

### Związki fosforu z siarką.

Dwa te pierwiastki łączą się między sobą w rozmaitych stosunkach, przyczem wprost przy zetknięciu ich ze sobą następuje połączenie, któremu towarzyszy płomień i wybuch. Spomiędzy siarków fosforu najlepiej jest znany pięciosiarek  $P_2 S_5$ , który z wodą rozkłada się według równania:



## A r s e n.

Arsen w przyrodzie znajduje się niekiedy w stanie rodzimym, daleko częściej jednakże w postaci rozmaitych związków; w związkach z siarką stanowi dwa samodzielne minerały, realgar i aurypigment; jest bardzo pospolitą częścią składową rozmaitych

pirytów, czyli związków siarki z metalami, szczególnie z kobaltem, niklem, żelazem i cynkiem; наконец znamy wody mineralne, w których znajdują się związki arsenu.

Pierwiastek ten otrzymują najczęściej z trójtlenku arsenu, który tworzy się przez spalenie arsenu zawartego w pirytach. Trójtlenek arsenu, zwany także arsenikiem, osiada w kanałach pieców hutniczych przy wytapianiu metali z rud arsenowych i może być łatwo odtleniony przez ogrzewanie z węglem. Piryty bogate w arsen wydzielają ten pierwiastek przy ogrzewaniu bez przystępu powietrza.

Arsen ma znak As, ciężar atomu = 75, c. wł. w stanie stałym 5,7. Powierzchność jego jest metaliczna, posiada bowiem kolor stalowy i blask taki jak np. żelazo; dość znaczna twardość i ciężar właściwy jeszcze bardziej zwiększają to podobieństwo. Własności chemiczne jednak są o tyle zbliżone do własności fosforu, że najodpowiedniejsze dlań miejsce w systematyce chemicznój jest obok tego ostatniego pierwiastku. Obok arsenu często opisują antymon który istotnie ma z nim wiele podobieństwa, lecz znowu tak zbliża się z drugiej strony do bizmutu, że niepodobna go odeń odsuwać; bizmut zaś należy do naturalnej grupy pierwiastków metalicznych, do której zaliczamy prócz niego rzadkie metale wanad, niob i tantal. Tak więc arsen jest pierwiastkiem pośrednim pomiędzy niemetalami a metalami i łączy grupę ciał prostych podobnych do azotu z grupą metali podobnych do antymonu. — Pod wpływem ogrzewania arsen zachowuje się w szczególny sposób, nie topi się bowiem pod zwykłym ciśnieniem wcale, lecz około 480° wprost ze stanu stałego przechodzi do gazowego, wydając żółtą parę. C. wł. tej pary (przy 860°) wynosi 10,2, skąd wypada, że cząsteczka jęj składa się z 4 at. As  $\left( \frac{10.2 \times 23.88}{75} = 4 \right)$ , wczem

również arsen jest podobny do fosforu. W powietrzu arsen utlenia się zwolna i tylko na powierzchni, tracąc przytem połysk i przyjmując barwę brunatną. Związek, który w tym razie powstaje, nie jest bliżej zbadany. Przy wyższej temp. arsen w powietrzu lub tlenie pali się niebieskim płomieniem, wydając związek  $As_2 O_3$ , analogiczny z trójtlenkiem fosforu;



wyżej utleniony związek  $\text{As}_2 \text{O}_5$  nie może być otrzymany na drodze bezpośredniej, chociaż istnieje i jest w wielu względach podobny do  $\text{P}_2 \text{O}_5$ . Gdy arsen pali się, wydziela woń przykra, podobną do czosnkowej, właściwą wielu jego związkom. Arsen pali się również w chlorze i łączy bezpośrednio z siarką, a z metalami wydaje związki podobne do alijażów czyli związków metali między sobą.

Czysty arsen zastosowań nie ma; alijaż jego z ołowiem używa się do wyrobu śrotu myśliwskiego; rozmaite związki arsenowe mają ważne znaczenie techniczne.

Arsen i jego związki należą do najsilniejszych trucizn.

### Arsen i wodór.

Spomiędzy związków tych dwu pierwiastków najważniejszy jest:

**Arsenijak,  $\text{As H}_3$ .** Jest to gaz bezbarwny z niecznośnym zapachem czosnkowym, skraplający się około  $-40^\circ$ . W stanie czystym wytwarza się przez działanie rozcieńczonych kwasów na alijaż arsenu z cynkiem (arsenek cynku); pomieszany z wodorem wydziela się zawsze, ilekroć jakim bądź sposobem otrzymujemy wodór z materiałów zanieczyszczonych jakimkolwiek związkami arsenu. Gaz ten jest niesłychanie trujący.

Arsenijak ogrzany w powietrzu, spala się na  $\text{As}_2 \text{O}_3$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Bez przystępu powietrza rozkłada się w wyższej temperaturze na swoje pierwiastki. Jeżeli w płomieniu gorejącego arsenijaku umieścimy chłodny przedmiot, to arsen osiada, jak sadza z płomienia świecy, tworząc plamę brunatną z metalicznym połyskiem. Przez ochłodzenie bowiem płomienia sprawiamy, że tylko jedna z części składowych arsenijaku, palniejszy wodór, może uleść spaleni. Plama arsenowa jest ważnym środkiem prowadzącym do odkrycia arsenu, ponieważ tworzy się w płomieniu mieszaniny gazowej, zawierającej nawet najmniejsze ilości arsenijaku, niedające się wyrazić zapomocą wagi.

Przyrząd, ułatwiający otrzymywanie plan arsenowych, wyobrażony na rysunku (fig. 21), składa się z części a, w której

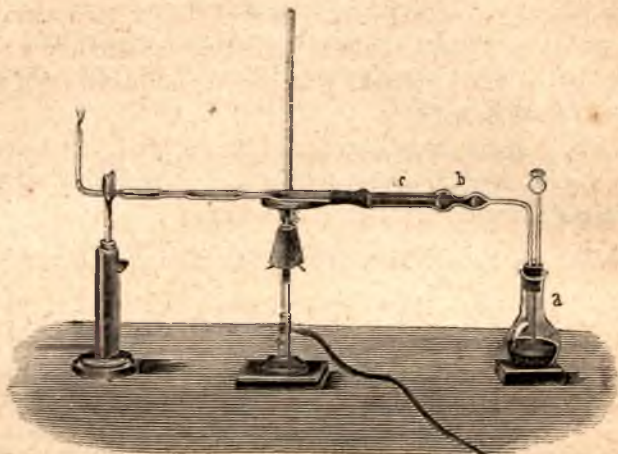


Fig. 21.

gaz wytwarza się, z rurki osuszającej b i z rurki w kilku miejscach rozszerzonej, którą ogrzewamy płomieniem lampy, skoro już cały przyrząd napelni się gazem. Skutkiem ogrzewania w częściach chłodnych tej ostatniej rurki, sąsiadujących z ogrzaniem, tworzy się plama czyli zwierciadło arsenowe. Metoda opisana powyżej ma nazwę metody Marsha i bywa bardzo często stosowana w badaniach sądowo chemicznych: materyją, podejrzewaną o zatrucie arsenem, umieszcza się wtedy w części przyrządu wydzielającej wodór z mieszaniny rozcieńczonego kwasu siarczanego i cynku, o których czystości badający przekonał się poprzednio zapomocą najściślejszej próby. Należy wspomnieć, że antymonijak (związek antymonu z wodorem) tworzy się w taki sam sposób jak arsenijk i także same okazuje własności; jednak znamy proste sposoby pozwalające na odróżnienie plam arsenowych od antymonowych. Tak, między innymi, plama arsenowa łatwo się rozpuszcza w roztworze podchlorku sodu, w którym plama antymonowa jest nierozpuszczalna.



### Arsen i chlorowce.

Pierwiastki te łączy się ze sobą bezpośrednio z wydzieleniem ciepła. Utworzone związki mają skład  $\text{As Cl}_3$ ,  $\text{As Br}_3$  i  $\text{As J}_3$ , są łatwo lotne i rozkładają się przez działanie wody na kwas chlorowcowodorny i trójtlenek arsenu.

### Związki arsenu z tlenem.

**Trójtlenek arsenu,  $\text{As}_2 \text{O}_3$ .** Tworzy się przy spaleniu arsenu w tlenie lub w powietrzu, oraz przy prażeniu (t. j. silnem ogrzewaniu w przystępie powietrza) związków arsenu z siarką i metalami. Ponieważ arsen często zanieczyszcza rudy metaliczne, przeto w hutach trójtlenek arsenu wytwarza się przypadkowo i jako lotny uchodzi do kominów, w których osiada w postaci białych skorup przeświecających. Trójtlenek arsenu jest znany pod nazwą arseniku i głośny od najdawniejszych czasów przez swoje trujące własności.

Trójtlenek arsenu jest ciałem wielopostaciowem: w kominach hutniczych zbiera się jako masa szklista, przedstawiająca w cienkich warstwach przezroczystość zupełną; masa ta z biegiem czasu traci przezroczystość i przyjmuje pozór porcelany; gorący kwas solny rozpuszcza jedną i drugą odmianę i stygnąc osadza trójtlenek arsenu w kształcie kryształów należących do układu prawidłowego; niekiedy kryształy tego ciała mają postać słupów rombów. Cztery powyższe odmiany różnią się nadto między sobą w ciężarze właściwym i rozpuszczalności. Trójtlenek arsenu przy  $220^\circ$  zamienia się na parę, nieprzechodząc przez płynny stan skupienia; jeżeli go jednak ogrzewamy w rurce zalutowanej, to pod ciśnieniem własnej pary może się stopić, a po ostygnięciu wydaje masę przezroczystą jak szkło. Woda trudno rozpuszcza arsenik, płyny kwaśne i alkaliczne daleko łatwiej. Wodny roztwór trójtlenku arsenu powinienby zawierać w sobie kwas arsenawy,  $\text{H}_3 \text{As O}_3$  ( $\text{As}_2 \text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}_3 \text{As O}_3$ ), który jednak w stanie oddzielnym nie jest znany. Sole jego wszakże, t. z. arseniowy, tworzą się łatwo przez roz-

puszczenie trójtlenku arsenu w roztworze zasady. Arsenion miedzi ma świetną barwę zieloną i był dawniej bardzo używany za farbę pod nazwą zieleni Scheelego. Materye barwione arsenionem miedzi są szkodliwe dla zdrowia.

Arszenik, jak wiadomo, należy do trucizn najgwałtowniejszych a zarazem najczęściej używanych w celach zbrodniczych. Wykrycie tej trucizny opisano wyżej; co się tyczy ratunku w przypadku otrucia arsenikiem, to zalecają podać cierpiącemu magnezylą niepaloną (wodan magnezu) lub wodan tlenniku żelaza, albo mieszaninę obu tych ciał: w żołądku tworzą się wtedy nierospuszczalne arseniony żelaza i magnezu, które należy jaknajspieszniej wydalić nazewnątrz.

Arszenik używa się w sztuce szklarskiej i w farbierstwie; w gospodarstwie używają go do wytrucia szkodników domowych i leśnych.

Pięciotlenek arsenu,  $As_2 O_5$ , jak wspomniano, nie tworzy się przez bezpośrednie połączenie pierwiastków. Jeżeli trójtlenek arsenu ogrzewamy z kw. azotnym, to następuje gwałtowne wydzielanie się trójtlenku azotu, a po odparowaniu płynu otrzymujemy kwas arsenny,  $H_3 As O_4$ . Ciało to poniżej  $300^\circ$  traci wodę i wydaje pięciotlenek arsenu t. j. swój bezwodnik, przedstawiający się jako masa biała, przyciągająca wilgoć z powietrza i łatwo rozpuszczalna w wodzie. Pięciotlenek arsenu powyżej  $300^\circ$  traci tlen, przechodząc w trójtlenek; podobnie zachowuje się w zetknięciu z wieloma ciałami łatwo się utleniającymi, a wtedy odszczepiony od niego tlen działa utleniająco na owe ciała, lecz ponieważ przy tem drugim produktem jest trójtlenek arsenu, który już w dalszym ciągu nie wywiera żadnego działania chemicznego, przeto sposób utlenienia zapomocą pięciotlenku arsenu można uważać za czystszy i zarazem słabszy, aniżeli np. zapomocą kw. azotnego. Dlatego też używają pięciotlenku do pewnego rodzaju utlenienia, które odbywa się przy fabrykacji niektórych barwników anilinowych (fuksyny), a powstający współcześnie trójtlenek arsenu może być następnie oddalony. Gdy jednak podobne oddalenie trującego zanieczyszczenia w fabrykach niezawsze bywa doprowadzone do kresu, to farby anilinowe ze słusnością bywają podejrzywane o własności trujące.

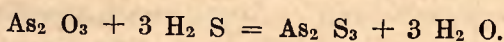


Pięciotlenek arsenu, podobnie jak odpowiedni związek fosforu, jest bezwodnikiem trzech kwasów: ortoarsennego,  $H_3 As O_4$ , piroarsennego,  $H_4 As_2 O_7$  i metaarsennego,  $H As O_3$ . Kwasy te, a szczególnie ich sole otrzymują dość łatwo z pięciotlenku arsenu.

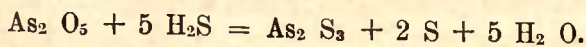
### Związki arsenu z siarką.

W przyrodzie spotykamy dwa siarki arsenu: t. z. realgar,  $As_2 S_2$ , należący do najpiękniejszych mineralów, oraz aury pigment,  $As_2 S_3$  (trójsiarek arsenu); sztucznie otrzymać można jeszcze trzeci związek  $As_2 S_5$ , pięciosiarek arsenu.

W sposobie tworzenia się swoich siarków arsen naśladuje znaczną liczbę metali, a mianowicie wszystkie związki jego działają na siarkowodór, zastępując w nim wodór przez arsen. Jeżeli przeto do roztworu wodnego jakiegokolwiek związku arsenowego wprowadzamy siarkowodór, to skutkiem zaznaczonego działania tworzy się siarek (trójsiarek) arsenu, który jako nierozpuszczalny w wodzie i kwasach opada (strąca się) w postaci żółtego osadu. Z trójtlenkiem arsenu i związkami, które mu odpowiadają, działanie odbywa się według równania:



Pięciotlenek i związki mu odpowiadające zostają przytem zredukowane kosztem pewnej części siarkowodoru według równania:



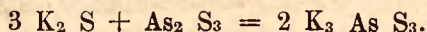
Osad przeto powstający w tym razie jest mieszaniną trójsiarku arsenu i siarki.

Realgar i aury pigment mogą być otrzymane przez stopienie właściwych ilości siarki i arsenu. Pierwszy z nich używa się w pirotechnice (sztuce przyrządzania ogni sztucznych), ponieważ nadaje płomieniowi mieszaniny, w której się znajduje, silne białe światło.

Trójsiarek arsenu rozpuszcza się w roztworach siarków metali, przyczem powstają związki odpowiadające swym skład

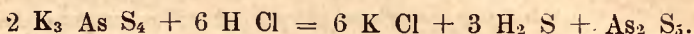
Zasady chemii ogólnej.

dem solom kwasu arsenawego, w których tlen został zastąpiony przez siarkę. Tak np.



Związek  $K_3AsS_3$  różni się od arsenionu potasu,  $K_3AsO_3$ , tem, że na miejscu tlenu ma siarkę; nazywamy go siarkoarsenionem potasu i uważamy za sól kwasu siarkoarsenawego,  $H_3AsS_3$ , który do trójsiarku jest w takim stosunku, jak kwas arsenawy do trójtlenku arsenu. Kw. siarkoarsenawy w stanie wolnym nie jest znany, a sole jego zetknięte z kwasami (np. siarczanym, solnym) rozkładają się, wydzielając siarkowodór i trójsiarek arsenu.

Można otrzymać również i sole kwasu siarkoarsenowego,  $H_3AsS_4$ , wprowadzając siarkowodór do roztworu arsenianu. Siarkoarseniany rozkładają się pod działaniem kwasów na siarkowodór i pięciosiarek arsenu, np.



Azot, fosfor i arsen (oraz antymon, bizmut itd.) są to pierwiastki trójwartościowe, ponieważ ich najtrwalsze związki z wodorem zawierają w cząsteczce po trzy atomy tego pierwiastku. Względem chlorowców fosfor i pierwiastki metaliczne, które do tej grupy należą, są raz trójwartościowe, to znowu pięciowartościowe ( $PCl_3$  i  $PCl_5$ ,  $Sb Cl_3$  i  $Sb Cl_5$ ,  $V Cl_3$  i  $V Cl_5$ ), a ta pięciowartościowość przebija się także w związkach z tlenem i siarką. Podobieństwa między samymi pierwiastkami są w tej grupie o wiele mniej wyraźne, aniżeli np. w grupie chlorowców, lecz forma związków jest dla wszystkich wspólna. W miarę tego, jak w grupie tej przechodzimy do pierwiastków ze znaczniejszym ciężarem atomowym, charakter metaliczny coraz bardziej się wzmaga; tak np. pomiędzy pięciu tlenków azotu trzy są bezwodnikami kwasów, a z tych pięciotlenek azotu może być uznany za typ takiego bezwodnika i w równym prawie stopniu pięciotlenek fosforu — tymczasem pięciotlenek arsenu już przez ogrzewanie wydziela się z kwasów arsennych,



a pięciotlenek antymonu, jak zobaczymy później, na wodę wcale nie działa, co stanowi cechę bogatych w tlen a niezasadowych tlenków metalicznych.

## B o r.

Pierwiastek ten jest liczony do trójwartościowych i dlatego umieszczamy go obok grupy azotu; z pierwiastkami tej grupy nie przedstawia on jednak żadnego podobieństwa, jak to będzie widoczne z opisu własności boru i jego związków. Bor znajduje się w przyrodzie w postaci kwasu bornego i jego soli. Jest on, o ile się zdaje, bardzo rozpowszechniony, lecz w niewielu miejscach znajdują się większe skupienia jego związków. Woda morską zawiera w sobie nieznaczne ślady soli kw. bornego; wyziewy wulkanów prawie zawsze osadzają małe ich ilości; w błotach Toskanii spotykamy źródła gorącej pary wodnej (sufijony), która unosi w sobie kw. borny; wreszcie w Tybecie znajduje się boran sodu, w Ameryce Północnej tenże sam związek oraz inne sole kw. bornego. Z tych źródeł otrzymują głównie boran sodu (boraks), który w roztworze wodnym pomieszany z kw. siarczanym lub solnym, wydziela kwas borny; ten ostatni ogrzany wydaje wodę i trójtlenek boru, z którego wreszcie można otrzymać bor zapomocą odtleniającego działania sodu metalicznego.

Bor wydzielony powyższym sposobem, jest ciałem prozkowatym bezkształtnem, barwy oliwkowej. W wodzie jest cokolwiek rozpuszczalny, w powietrzu przy zwykłej temp. niezmienny — za ogrzaniem płonie, łącząc się z tlenem a w części i z azotem. W wyższej temp. pochłania azot czysty, czem odznacza się spomiędzy wszystkich znanych nam dotąd pierwiastków. Łączy się także bezpośrednio z chlorem. Znak boru jest B a ciężar atomu 11.

Stopiony metal glin rozpuszcza w sobie bor, a po ostudzeniu ciało to wydziela się w postaci krystalicznej. Bor krystaliczny odznacza się twardością i blaskiem dyjamentu, a wytrzymałością na czynniki fizyczne i chemiczne może jeszcze przewyższa to ostatnie ciało. C wł krystalicznego boru jest 2,68

## Związki boru.

Z wodorem bor łączy się tak trudno, że borowodor do ostatnich czasów nie został jeszcze otrzymany w stanie zupełnie czystym. Przy działaniu kwasu solnego na związek boru z magnezem wydziela się gaz z nader przykrym zapachem, któremu przypisują skład  $BH_3$ .

Chlorowce (fluor i chlor) dają z borem związki lotne. Chlorek boru  $BCl_3$ , tworzy się przy działaniu suchego chloru na mieszaninę węgla z trójtlenkiem boru; woda rozkłada go na chlorowodór i kw. borny. Fluorek boru,  $BFl_3$  z wodą rozkłada się na kw. borny i borofluorowodór,  $HBF_4$ , ciało również kwasowój natury.

Bor z tlenem tworzy jeden tylko związek  $B_2O_3$ , zwany trójtlenkiem boru, który powstaje przez spalenie boru w tlenie, a także przez ogrzewanie kwasu bornego, którego jest bezwodnikiem. Trójtlenek boru stanowi ciało niekrystaliczne, z pozoru zupełnie podobne do szkła. W wodzie z wolna się rozpuszcza, tworząc z nią kw. borny.

Kwas borny,  $H_3B O_3$ . Jest najważniejszym związkiem boru. Stanowi ciało krystalizujące w cienkie blaszki z perłowym połyskiem, w wodzie zimnej trudno się rozpuszcza, łatwiej we wrzącej. Własności kwasowe tego ciała są bardzo słabe, pomimo tego, jako trudno lotny, w wysokiej temp. wydziela inne kwasy z ich soli. Sole kw. bornego, odpowiadające składem swoim przytoczonemu wzorowi tego kwasu, są mało znane i trudno się tworzą. Natomiast mamy sole, pochodzące od kw.  $HBO_2$  ( $H_3BO_3 - H_2O = HBO_2$ ), zwanego metabornym, oraz od  $H_2B_4O_7$  ( $4H_3BO_3 - 5H_2O = H_2B_4O_7$ ) zwanego pirobornym albo tetrabornym (czterobornym). Z tych ostatnich szczególnie ważny jest tetraboran sodu czyli boraks,  $Na_2B_4O_7$ , krystalizujący się z 10 cząsteczkami wody. Sól ta przy ogrzewaniu naprzód rozpuszcza się w swojej wodzie krystalizacji, następnie wzdyma się, traci ją i topi się na szkło przezroczyste i bezbarwne. Stopiony boraks, podobnie jak i stopiony trójtlenek boru ma własność rozpuszczania w sobie tlenków metali i stąd wynikają rozmaite zastosowania tych ciał. Uży-



wają ich mianowicie w celu zabezpieczenia powierzchni silnie ogrzanych metali od pokrywania się tlenkami; w celu usunięcia już utworzonych tlenków; w celu rozpoznania, do jakiego metalu należy dany tlenek, ponieważ szkła utworzone przez boraks z tlenkami są zabarwione charakterystycznie dla każdego metalu; ciałami temi napawają knoty świec stearynowych dlatego, żeby popiół z knota, stapiając się, zajmował mniejszą objętość. Nakoniec ważną własnością kwasu bornego i boraksu jest ich działanie przeciwnilne (antyseptyczne), skutkiem którego używają ich w medycynie i do konserwowania zapasów żywności. — Słabe własności kwasowe kw. bornego przejawiają się między innymi i w tem, że boraks nie jest związkiem zupełnie obojętnym (jak bywają normalne sole), ale ma oddziaływanie słabo zasadowe. Z tej ostatniej okoliczności korzystają także, używając boraksu zamiast mydła do mycia się i prania.

Azotek boru, BN. Związek ten, którego powstawanie przez bezpośrednie połączenie pierwiastków było już wyżej zaznaczone, stanowi ciało białe, beskształtne, nierospuszczalne w wodzie i ogniotrwałe. Para wodna przy wysokości temp. działa na azotek boru, przyczem powstaje trójtlenek boru i amoniak.

## W ę g i e l.

Węgiel daje nam doskonałą sposobność wykazania, jaka to niezmierna różnica istnieje pomiędzy pierwiastkiem w znaczeniu chemicznym, to jest ową materiją, która znajduje się w składzie danego związku i może być z niego wydzielona przy różnych zmianach chemicznych, a materiją, którą w znaczeniu pospolitem nazywamy tem samym imieniem, lub nawet w znaczeniu naukowym uważamy za pierwiastek. Istotnie, węgiel, który widzimy w naszych piecach, ołówki i dyjament, są to wszystko odmiany alotropijne węgla. Któraż z nich jednak wchodzi do składu cukru, benzyny, karminu, spirytusu, octu, gazu oświetlającego, dwutlenku węgla? Naturalnie, że żadna. W tych wszystkich ciałach i w milionach innych jeszcze związków węglowych, cząsteczki zawierają w swym

składzie atomy węgla, niemające zapewne ani czarnej barwy węgla drzewnego, ani kształtów krystalicznych dyjamentu, ani tembardziej téj małej energii chemicznej, którą odznaczają się wszystkie odmiany alotropijne węgla.

Węgiel należy do ciał najpospolitszych w przyrodzie, a z pewnego punktu widzenia i do najważniejszych. Spotykamy go w stanie pierwiastku, jako dyjament, grafit i węgiel kopalny, lecz jeszcze częściej w stanie nadzwyczaj licznych związków. Węgiel i jego związki znajdują się we wszystkich państwach natury i we wszelkich stanach skupienia, głównie jednak węgiel wchodzi do składu ciał organicznych, jako ich niezbędna część składowa i to tak dalece, że wyrażenia „ciało organiczne“ i „związek węgla“ są jednoznaczne. W ciałach organicznych, spotykanych w przyrodzie, oprócz węgla znajduje się prawie zawsze wodór, bardzo często tlen, często azot; siarka i fosfor bywają w nich rzadziej spotykane, a inne pierwiastki już tylko wyjątkowo. Tak więc cała różnorodność, jaką odznacza się przyroda organiczna, polega na rozmaitych kombinacjach tych niewielu pierwiastków w różnorodne związki chemiczne. Sztucznie do składu związków węglowych można wprowadzić wszystkie znane pierwiastki.

Skutkiem różnych własności, których rozbiorem zajmiemy się we właściwym czasie, węgiel wydaje tak wielką liczbę związków, jak żaden inny pierwiastek. W widokach przeto pedagogicznych weszło w zwyczaj, że związki węgla, spotykane w organizmach roślinnych i zwierzęcych, jakoteż pochodzące od nich bezpośrednio ciała sztucznie wytwarzane, opisują się w oddzielnéj części podręcznika chemicznego pod nazwą „chemii organicznej“, podczas, gdy sam pierwiastek i związki jego, wchodzące do składu przyrody nieożywionéj, są rozpatrywane systematycznie pomiędzy pozostałemi pierwiastkami i ich związkami. Podział ten jest w najwyższym stopniu sztuczny, lecz ze względu na swoją wartość praktyczną zostanie przeprowadzony i w niniejszym wykładzie.

Pod nazwą węgla rozumiemy rozmaite materyje węgliste naturalne lub sztuczne, które zawierają znaczne lecz zmienne ilości samego pierwiastku. Węgiel prócz tego jest nam znany w trzech odmianach alotropijnych — dyjamentowéj, grafitowéj



i beskształtnój. Stąd wynika, że przy opisie fizycznych własności węgla musimy uwzględnić te różne jego postaci i o każdej mówić oddzielnie.

Odmiana dyjamentowa węgla. Dyjament krystalizuje się w postaciach, pochodzących od ośmiościanu prawidłowego, ma c. wł. 3,5, twardość największą ze wszystkich ciał znanych. Zupełnie czysty dyjament jest całkiem bezbarwny, częstokroć jednak kryształy tego ciała [okazują zabarwienie, zależne od małych domięszek ciał obcych. Dyjament posiada bardzo znaczny blask (połysk), oraz wysoki współczynnik załamania światła. Dyjament jest złym przewodnikiem ciepła i elektryczności. Dyjamenty znajdują się w Indyjach Wschodnich, na wyspie Borneo, w Afryce południowej, Brazylii i niewielu innych miejscowościach. — Dotychczas nie umiano wytworzyć sztucznie kryształów dyjamentu, a przynajmniej odnośne próby dostarczały zaledwie kryształów widzialnych przez mikroskop.

Odmiana grafitowa węgla. Grafit czyli ołówek jest także węglem krystalicznym, lecz kryształy jego należą do układu czteroosiowego i są zwykle cienkimi sześciokątnymi blaszkami. C. wł. grafitu dochodzi do 2,5, twardość jego jest bardzo mała, barwa ciemno szara z połyskiem tłustym; jest zupełnie nieprzezroczysty. Jest on dobrym przewodnikiem ciepła i elektryczności. Zwykle grafit spotykamy w postaci mas bezkształtnych, niekiedy okazujących złożenie łupkowate. Grafit znajduje się w wielu miejscach w Europie, oraz w Ameryce Północnej, na Syberyi, na Cejlonie. Sztucznie tworzy się przez rozpuszczenie węgla w stopionem żelazie — podczas stygnięcia wydziela się w łuszczkach krystalicznych.

Odmiana bezkształtna węgla. W stanie zupełnej czystości odmiana ta stanowi masę czarną, zupełnie pozbawioną budowy krystalicznej, absolutnie nieprzezroczystą, bez blasku, nieprzewodzącą ciepła i elektryczności. Węgiel beskształtny jest bardzo porowaty i dlatego trudno ściśle określić jego ciężar właściwy — jest on niższy od c. wł. grafitu, lecz wyższy od wody. W przyrodzie spotykamy materje bardzo w węgiel bogate, którym nadajemy nazwę węgla kopalnego. Materje te dzielimy na antracyt, najbardziej zbity i najwięcej zawierający węgla; węgiel kamienny; węgiel brunatny (i lignit), oka-

zujący jeszcze budowę roślin, z których powstał; nakoniec torf, stanowiący najwcześniejszą fazę naturalnego zwęglania się materij organicznych. — Węgiel wytwarza się sztucznie przez działanie wysokiej temperatury na związki węgla bez przystępu powietrza. Związki te przez działanie ciepła doświadczają jakoby uproszczenia w swym składzie, przyczem inne pierwiastki wytwarzają pomiędzy sobą, a po części i z węglem, nowe związki lotne i znoszące wysoką temperaturę bez rozkładu, a pozostająca masa staje się coraz w węgiel bogatsza, aż nakoniec, przy dostatecznie silnem cieple i długim ogrzewaniu, węgiel pozostaje jako czysty pierwiastek. Zależnie od składu użytego pierwotnie ciała organicznego pozostający węgiel może jednak zatrzymywać w sobie rozmaite ilości ciał obcych. Tak np. poddając zwęglaniu rośliny lub zwierzęta, otrzymujemy węgiel, zawierający w sobie popiół, to jest te mineralne części składowe (sole metali), które za życia organizmu stanowiły jego niezbędną część składową.

Węgiel ma znak C (carbo), ciężar atomu = 12. Jest on ciałem nietopliwym, gdyż nawet w najwyższych temperaturach, jakie znanymi obecnie środkami osiągnąć możemy, nie traci stałego stanu skupienia i tylko cokolwiek mięknie; można również nazwać go nietopnym, jakkolwiek elektrody węglowe wprowadzone w obwód bardzo silnego prądu elektrycznego (łuk Volty) z wolna ulatniają się bez poprzedniego stopienia. Nie znamy też ani jednego właściwego płynu, któryby rospuszczał węgiel, a wyjątek stanowią tylko niektóre płynne (stopione) metale; rospuszcza się on także w borze, którego kryształ, jeżeli były otrzymane w obecności materij węglowych, zawierają w sobie węgiel, zapewne w odmianie dyjamentowej. — Węgiel należy do pierwiastków najmniej okazujących powinowactwa chemicznego do ciał innych: w sposób bezpośredni łączy się tylko z wodorem, tlenem i siarką i to przy wysokiej temperaturze. Tylko połączeniu z tlenem towarzyszy wydzielanie ciepła; łączenie się z wodorem i z siarką wymaga dostarczenia ciepła z zewnątrz. Nakoniec w szczególnych warunkach — w obecności ciał zasadowych — węgiel łączy się bezpośrednio i z azotem.

Raz już wprowadzony do związku węgiel, zmienia swój



charakter. Typową własnością węgla w związkach jest skłonność atomów jego do łączenia się pomiędzy sobą, przyczem część ich przyciągania chemicznego zostaje naturalnie zużyta na ich wzajemne połączenie. Skutkiem téj własności atomy węgla tworzą pewnego rodzaju kompleksy, z których każdy (jak zobaczymy w „Chemii związków węgla“) może być uważany jakgdyby za oddzielny pierwiastek albo przynajmniej „rodnik“ to jest wyraz naczelný całego szeregu związków.

Co do zastosowań, to węgiel ma ich bardzo wiele. Na pierwszym miejscu stoi zastosowanie go jako głównego materiału opałowego, przyczem korzystamy ze znacznej ilości — 8080 jednostek — ciepła, jakie węgiel wydziela przy zupełnem spalaniu. Czysty węgiel, łącząc się z tlenem, nie daje płomienia, lecz tylko rozżarza się, jeżeli więc idzie o płomień, to jest kolumnę płonącego ciała gazowego, dajemy pierwszeństwo nie węglowi czystemu, lecz takim jego związkom, jak drzewo, pewne gatunki węgla kamiennego, gaz oświetlający, rozmaite węglowodory, tłuszcze itp., a niekiedy tlenek węgla. Innem zastosowaniem węgla, polegającym również na łączeniu się jego z tlenem przy wysokiej temp., jest użycie go do odtlenienia (redukcji) tlenków metali, które są ich rudami, albo też z rud zostają przygotowane. Dalej, węgiel drzewny, a jeszcze bardziej węgiel zwierzęcy, dzięki swój porowatości, a przeto bardzo wielkiej powierzchni, jaką przedstawia każdy kawałek, wywierają działanie przyciągające na cząstki gazów, pochłaniają je, a zatem bywają używane do dezynfekcji; także samo działanie okazują te węgle i na cząstki płynów, oraz zawieszonych w nich ciał stałych, a skutkiem tego pochłaniają z roztworów ciała barwiące, nadające woń, męty i rozmaite ciała rozpuszczone w płynach; skutkiem tego używają się do odbarwiania, odwaniania, klarowania wody i płynnych przetworów fabrycznych, np. soku cukrowego, spirytusu. Oprócz tego węgiel bardzo drobno podzielony (sadze) używa się jako czarna farba. — Zastosowania grafitu są także dość liczne. Powszechnie znane jest użycie jego na ołówki, przyczem w spolicie bywa on proszkowany i mieszany z gliną. Prócz tego wyrabiają zeń tygle ogniotrwałe do topienia metali; proszkiem jego posypują części maszyn, ulegające silnemu tarciu, ażeby

zmniejszyć to ostatnie; pocierają nim także modele galwanoplastyczne, chcąc nadać ich powierzchni własność przewodzenia elektryczności. — Nakoniec, co do dyjamentu, to z powodu rzadkości téj odmiany węgla, ma ona główne znaczenie jako drogi kamień, niemający sobie równego we względzie piękności i ceny. Nieprawidłowe, nieprzezroczyste i bardzo drobne dyjamenty nżywają się z powodu swéj twardości do rysowania, wiercenia i szlifowania innych ciał bardzo twardych.

### Związki węgla z wodorem.

Związki te, nazwane węglowodorami, są nadzwyczaj liczne. W najprostszym z nich znajdujemy jeden atom węgla, połączony z czterema atomami wodoru ( $\text{CH}_4$ ), z czego, zarówno jak i z niezliczonéj ilości innych faktów wnosimy, że węgiel jest pierwiastkiem czterowartościowym ( $\text{C}\equiv$ ). Lecz dwa atomy węgla, łącząc się między sobą  $\frac{1}{4}$  częścią swego powinowactwa, wytwarzają grupę rozporządzającą 6 jednostkami przyciągania chemicznego ( $\equiv\text{C}\text{---}\text{C}\equiv$ ) i przyłączają 6 atomów wodoru; w podobny sposób z trzech atomów węgla tworzy się grupa ośmiowartościowa ( $\equiv\text{C}\text{---}\text{C}\text{---}\text{C}\equiv$ ), z czterech — dziesięciowartościowa itd. Niedosć tego — atomy węgla mogą się łączyć w grupy nie tylko  $\frac{1}{4}$ , lecz także dwiema i trzema czwartymi częściami swego powinowactwa, a nadto — w jednym danym węglowodorze sposób łączenia się pojedynczych atomów węgla między sobą może być rozmaity. Stąd wynika, że liczba węglowodorów, znanych obecnie, dochodzi przypuszczalnie do 600.

Z całej téj liczby jeden tylko węglowodór tworzy się przez bezpośrednie połączenie pierwiastków. Jest to acetylen,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , ( $\text{H}\text{---}\text{C}\equiv\text{C}\text{---}\text{H}$ ), który powstaje z wolna i w małej ilości, kiedy przez dwa elektrody węglowe, umieszczone w jajku elektrycznym, napełnionem wodorem, przechodzi bardzo silny prąd elektryczny. Z acetyleny, drogą stopniowych i nieraz bardzo zawyłych przemian, można otrzymać różne inne węglowodory. — Z mieszaniny pary siarku węgla ( $\text{CS}_2$ ) z siarkowodorem zapomocą miedzi metalicznéj można wydzielić w wysokiéj temp.



siarce, przyczem węgiel i wodór łączą się, dając metan,  $\text{CH}_4$ .— Związki węgla z metalami (wapniem, żelazem), rospuszczając się w kwasach, wydzielają wodór, pomięszany z małą ilością rozmaitych węglowodorów; przy téj sposobności tworzą się głównie węglowodory podobne do nafty. Przyroda posiada gotowe rozmaite węglowodory: do nich należą np. metan czyli gaz błotny, tworzący się przez rozkład ciał roślinnych pod wodą, oraz w kopalniach węgla kamiennego, olej skalny, z którego wyrabiają naftę, воск ziemny, czyli czokieryt, dalej rozmaite lotne olejki roślinne, z których najlepiej znane: terpentyna, olejek ze skórki cytrynowej i pomarańczowej i t. d. Nakoniec mnóstwa węglowodorów dostarczają pewne przemiany chemiczne, dokonywane ze związkami węgla w przemyśle: tak np. sucha dystylacja drzewa, węgla kamiennego itp. daje początek mieszaninie bardzo wielu węglowodorów, z których gazowe stanowią gaz oświetlający, z płynnych powszechnie znana jest benzyna, a ze stałych największe znaczenie praktyczne mają naftalin i antracen.

Wszystkie węglowodory są ciałami chemicznie obojętnymi, to jest nie tworzą soli ani z zasadami, jak chlorowcowodory, ani z kwasami, jak amonijak. Ogólną ich własnością jest także i to, że w rzadkich tylko wypadkach łączą się wprost z innymi ciałami, lecz przeciwnie są bardzo podatne do zjawisk podstawienia, wymieniając swój wodór na różne pierwiastki i złożone z nich grupy.

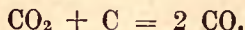
Szczegółowym opisem węglowodorów, oraz związków węgla z innymi pierwiastkami jednowartościowymi i takimiż grupami, rzecz prosta, w wykładzie niniejszym zająć się niepodobna. Do ich własności wogóle i do opisania niektórych powrócimy jeszcze w rozdziale, poświęconym związkom węgla, zwanym organicznymi.

### Związki węgla z tlenem.

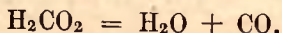
Węgiel z tlenem łączy się w dwu stosunkach, dając tlenek,  $\text{CO}$  i dwutlenek,  $\text{CO}_2$ . Oba te związki tworzą się bezpośrednio z pierwiastków w wys. temp., a zależnie od względnej ilości pierwiastków powstaje jeden albo drugi.

### Tlenek węgla.

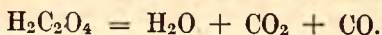
Tlenek węgla, CO, tworzy się, kiedy węgiel płonie przy utrudnionym dostępie powietrza, np. w piecu, gdy materiał opałowy spalił się już w najznaczniejszej części, a skutkiem tego zmniejszył się ciąg powietrza, poprzednio podsycany przez płomień. Przebieg tego zjawiska może także być objaśniony przez odtlenienie dwutlenku węgla zapomocą rozżarzonego węgla:



Tlenek węgla powstaje oprócz tego przy rozkładzie wielu ciał organicznych. Kwas mrówkowy,  $\text{H}_2\text{CO}_2$ , ogrzewany z ciałami pochłaniającymi wodę, np. z kw. siarczanym, rozdziela się na wodę i tlenek węgla:



Kw. szczawiowy,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , traktowany w takiż sam sposób, rozkłada się na wodę, tlenek węgla i dwutlenek węgla:



Tlenek węgla jest gazem bez barwy, zapachu i smaku. Jego c. wł. prawie równa się c. wł. p. wietrza, gdyż cząsteczka tego ciała waży 28, co odpowiada c. wł. względem wodoru ( $\frac{28}{2}$ ) 14, kiedy powietrze jest od wodoru cięższe 14.44... raza. Tlenek węgla mało rozpuszcza się w wodzie i trudno na płyn zamienia. — Szczególną jego własnością jest to, że czterowartościowy atom węgla jest w nim połączony z dwuwartościowym atomem tlenu — połowa zatem powinowactwa chemicznego węgla w związku tym pozostaje nienasycona. Następstwem tego jest skłonność tlenku węgla do przyłączenia nowych atomów — łączy się on przeto bezpośrednio np. z tlenem, z chlorem. Ogrzany w powietrzu zapala się niebieskim płomieniem, przechodząc w dwutlenek węgla, a również odejmuje tlen od rozmaitych jego związków i jest ciałem silnie odtleniającem. Tlenek węgla jest bardzo silną i niebezpieczną truciz-



zną, której mała ilość wystarcza do uśmiercenia człowieka, ponieważ zaś wytwarza się w piecach, nie daje znać o swój obecności, ani zapachem, ani smakiem lub barwą, a prócz tego szybko miesza się z powietrzem z powodu równej z niem gęstości, jest więc częstą przyczyną groźnych wypadków, znanych pod nazwą zaczadzenia lub zagorzenia. Ustrzedz się od zaczadzenia można jedynie przez zwracanie uwagi, żeby piec nie był zamykany, dopóki w nim nie wygasną zupełnie błękitne płomyki, ukazujące się nad dogorywającymi węglami i świadczące, że w piecu tworzy się tlenek węgla. Zamykanie, chociażby najszczelniejsze, pieca nie wystarcza, tlenek węgla bowiem przesącza się łatwo przez ogrzane żelazo, z którego są zrobione drzwiczki pieca i rura dymowa.

### Dwutlenek węgla.

Dwutlenek węgla,  $\text{CO}_2$ , jest bardzo rozpowszechniony w przyrodzie, gdyż stale znajduje się w powietrzu, w którym jego wynosi około 0,0004 objętości\*), a nadto znajduje się w stanie roztworu we wszystkich wodach. Tworzy się ten związek w przyrodzie skutkiem utlenienia węgla, które odbywa się nieustannie, na olbrzymią skalę i pod najrozmaitszymi formami. Jednym z głównych źródeł dwutlenku węgla w atmosferze są sprawy życiowe organizmów, które wdychają tlen, utleniają nim swoje tkanki, a produkty utlenienia, złożone

---

\*) Podany ułamek jest wielkością bardzo nieznaczną, dopóki mamy do czynienia z małemi objętościami powietrza. Atmosfera jednak jest bardzo rozległa, a chcąc dać pojęcie o jej ciężarze, użyjemy następującego uzmysłwienia: Gdyby na jednym talerzu wag położono całą atmosferę, to dla jej zrównoważenia należałoby umieścić na drugim talerzu 581 000 kilometrów sześciennych miedzi. Jeden kilometr sześcienny miedzi waży 8 930 000.0' 0.000 kilogramów — ciężar zatem atmosfery otrzymamy, mnożąc dwie przytoczone liczby przez siebie. Cyfry powyższe mają za podstawę fakt łatwo dający się sprawdzić zapomocą barometru, że na 1 centymetr powierzchni ciśnienie 1033 gramów powietrza. Jeżeli na tej zasadzie obliczymy ilość dwutlenku węgla w atmosferze, to wypadnie, że znajduje się go tam nie mniej, jak 3000 trylionów (3 z piętnastoma zerami) kilogramów.

z dwutlenku węgla i pary wodnej, zwracają atmosferze. Tęj działalności organizmów przychodzą w pomoc inne sposoby utleniania się związków węglowych — ich palenie się płomieniem, gnicie, próchnienie, butwienie. Przy opisie tlenu (str. 57) była już wzmianka o tych okolicznościach, równie jak i objaśnienia, dlaczego dwutlenek węgla nie nagromadza się w atmosferze w ilościach, któreby były uciążliwe dla organizmów, lecz pozostaje w jednej mierze. Tutaj zwrócimy tylko uwagę na to, że dwutlenek węgla jest pierwszym stadyjum krążenia węgla w przyrodzie: Ze stanu pierwiastku, w którym, jak wiadomo, węgiel odznacza się małym powinowactwem chemicznym, przez utlenienie przechodzi w dwutlenek węgla. Związek ten nieznanymi nam dotychczas sposobami w zielonych częściach rośliny pod wpływem światła słonecznego wydziela z siebie tlen, który zostaje zwrócony atmosferze, podczas gdy węgiel zostaje przyswojony przez roślinę, przeprowadzony do stanu związków organicznych, niezmiernie łatwo ulegających najrozmaitszym przemianom chemicznym. Zwierzę karmi się rośliną i związki węgla w niej zawarte przechodzą do składu tkanki zwierzęcej, a spełniwszy w niej swoje zadanie, podlegają utlenieniu i przez przyrząd oddechowy zwierzęcia węgiel zostaje wydzielony znowu w postaci dwutlenku węgla.

Dwutlenek węgla jest przy zwyczajnych warunkach gazem bezbarwnym i bezwonnym, którego smak jest zlekka kwaśny i szczypiący. C. wł. dwutlenku węgla = 1,524 w porównaniu z powietrzem; jest to więc gaz dość ciężki, a skutkiem tego zajmuje niższe miejsca w przestrzeniach, w których się zbiera, nagromadza się w jaskiniach, studniach i piwnicach, oraz może być przelewany z jednego naczynia do drugiego podobnie jak woda. Silnie oziębiony, albo poddany ciśnieniu 36 atmosfer przy temp. 0° dwutlenek węgla skrapla się na płyn ruchliwy, lżejszy od wody, bezbarwny, który wracając pod zwykłe ciśnienie, ulatnia się szybko i obniża przy tem temperaturę aż do tego stopnia, że część płynu zamarza skutkiem straty ciepła. Obniżenie ciepła musi tu być bardzo znaczne, jeżeli zwrócimy uwagę na to, że płynny dwutlenek węgla pod zwykłym ciśnieniem wre przy — 78°. Jeżeli parowanie przyspieszymy umieszczając płyn w rozrzedzonej przestrzeni, np. pod dzwonem



pompy powietrznej, to temp. spada do  $-110^{\circ}$ . Dwutlenek węgla rozpuszcza się dosyć obficie w wodzie: Przy zwykłej pokojowej temp. i ciśnieniu normalnem woda pochłania równą swojej objętość tego gazu; w miarę zniżania temp. lub zwiększania się ciśnienia ilość rospuszczającego się gazu wzrasta w sposób dla wszystkich gazów właściwy. — Dwutlenek węgla jest ciałem niepalnem i niepodtrzymującym palenia; przedmioty płonące w nim gasną, zwierzęta żyć przestają skutkiem zaduszenia. Przymieszka  $\frac{1}{10}$  procentu dwutlenku węgla do powietrza, którem oddychamy, już uczuć się daje: mówimy wtedy, że powietrze jest ciężkie, zepsute. Poddany działaniu ciepła, dwutlenek węgla dopiero około  $1300^{\circ}$  ulega rozkładowi na tlen i tlenek węgla. Pod wpływem ogrzanych, silne powinowactwo do tlenu mających metali, np. potasu, magnezu, węgiel z dwutlenku węgla zostaje wydzielony, a tlen przyłączony do metalu. Iskry elektryczne także z trudem i powoli rozkładają ten związek. Jest to zatem związek bardzo trwały i tembardziej godny jest zastanowienia rozkład jego w zielonych częściach roślin pod wpływem światła. — Dwutlenek węgla okazuje własności bezwodnika kwasowego, ponieważ czerwieni wilgotny lakmus i z zasadami wydaje sole. Sole te, zwane węglanami, posiadają skład taki, jak gdyby pochodziły od kwasu  $H_2CO_3$  ( $CO_2 + H_2O = H_2CO_3$ ), lecz kwas węglany w stanie czystym\* nie jest znany. W razach, kiedy należałoby oczekiwać jego wytworzenia się, otrzymujemy zawsze dwutlenek węgla i wodę.

Dwutlenek węgla tworzy się, jak już wiemy, przez spalenie (w dostatecznej ilości tlenu albo powietrza) węgla lub jakiegokolwiek związku węglowego. Użyta ilość węgla, jeżeli tylko on jest całkowicie czysty, w całości bez reszty przechodzi w dwutlenek węgla i przy tem jest rzeczą najzupełniej obojętną, czy węgiel weźmiemy w postaci czystych sadzy, grafitu, czy też dyjamentu. Na tej zasadzie została wykazana tożsamość wspomnianych trzech odmian węgla. — Dla otrzymania dwutlenku węgla w pracowniach naukowych prawie zawsze

\*) Związki dwutlenku węgla z wodą, które w szczególnych warunkach otrzymał p. Zygm. Wróblewski, zawierają w sobie więcej wody, aniżeli wy magałaby formuła kw. węglanego  $H_2CO_3$ .

uciekają się do rozkładu soli kwasu węglanego. Sole te są bardzo pospolite w przyrodzie (marmur, kreda, dolomit i mnóstwo innych minerałów), oraz należą do często używanych przetworów przemysłowych (soda, potaż). Pod działaniem jakiegokolwiek kwasu węglany wydzielają kwas węglany, który natychmiast rospada się na dwutlenek węgla i wodę. Tak więc np. węglan wapnia ( $\text{CaCO}_3$ ), stanowiący marmur lub kredę, z chlorowodorem daje chlorek wapnia, wodę i dwutlenek węgla:



Zastosowania praktyczne dwutlenku węgla są dość obszerne. Z bardziej znanych wspomnimy tu użycie go do nasywania rozmaitych napojów musujących. Płynty te zawierają w sobie dwutlenek węgla rospuszczony pod wyższem ciśnieniem, a więc w ilości większej, niż przy normalnem, a jako przechowywane w naczyniach szczelnie zamkniętych, nie tracą swego gazu. Za odemknięciem jednak naczynia (butelki z winem szampańskiem, syfona z wodą selcerską), wewnątrz jego komunikuje się z atmosferą, a płyn przechodzi pod ciśnienie atmosferyczne i wydziela przeto nadmiar gazu, co dzieje się ze wzburzeniem i spienieniem płynu. Dwutlenek węgla udziela napojom musującym swego szczypiącego i orzeźwiającego smaku.

### Związki węgla z tlenem i wodorem.

Ciała, w których składzie spotykamy trzy wymienione pierwiastki, stanowią grupę związków najliczniejszą w całej chemii. Pomiedzy niemi znajdują się zarówno liczne kwasy, jak i ciała obojętne, a znaczna liczba tych związków należy do materij najważniejszych dla organizmów. Ze związkami węgla z tlenem i wodorem zapoznamy się bliżej w chemii organicznej.

### Węgiel i siarka.

Dwa te pierwiastki łączą się ze sobą bezpośrednio, mianowicie przy ogrzewaniu węgla w parze siarki. Jako jedyny produkt połączenia powstaje wtedy



Siarek węgla,  $CS_2$ , płyn bezbarwny i ruchliwy, z c. wł. 1, 3, ze znacznym współczynnikiem załamania światła, p. w.  $46^\circ$  i bardzo lotny przy zwykłej temp. W wodzie nie rozpuszcza się, zapala się niezmiernie łatwo, a para jego, pomieszana z powietrzem, od płomienia wybucha gwałtownie. Mieszanka tej pary z tlenkiem azotu spala się pięknym płomieniem niebieskim, którego światło odznacza się wielką ilością promieni pozafioletowych, działających chemicznie, tak, że przy niem można zdejmować fotografie. Siarek zupełnie czysty ma zapach przyjemny, lecz w tym stanie dość trudno go przygotować i zwykle zawiera w sobie przymieszki, nadające mu woń odrażającą. — Siarek węgla rozpuszcza w sobie fosfor, siarkę, żywice, tłuszcze, kauczuk i mnóstwo innych ciał w wodzie nierozpuszczalnych. Stąd płyną ważne jego zastosowania, np. do wyciągania olejów z nasion tłustych, do otrzymywania siarki z ziemi siarkowej i w. i., dla których wyrabiają go fabrycznie, ogrzewając do czerwoności węgiel w cylindrach glinianych, na dno których rzucają przez odpowiednią rurę kawałki siarki (fig. 22).

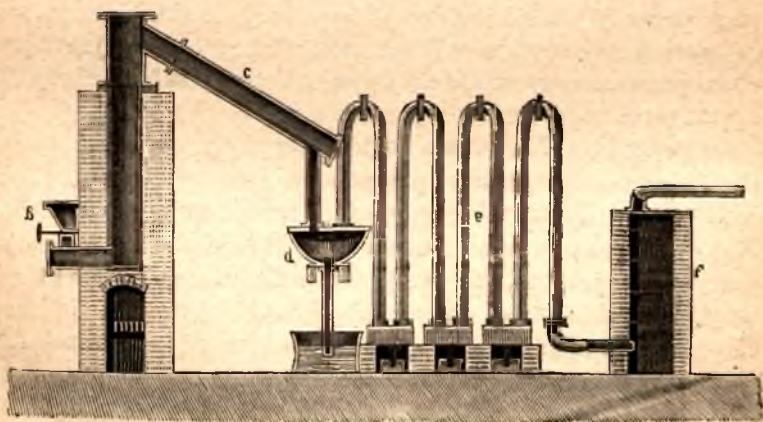


Fig. 22.

Siarek węgla ma skład cząsteczki zupełnie odpowiadający dwutlenkowi węgla i podobnie jak ten ostatni jest bezwodnikiem

kwasu, którego skład wyraża się przez  $H_2CS_3$  i który przeto musi być nazwany kw. siarkowęglanym. Pewne sole tego kwasu mają znaczenie praktyczne, gdyż, rozkładając się pod wpływem atmosferycznego dwutlenku węgla, wydzielają siarek węgla, a ten ostatni działając trująco na drobne zwierzęta, zabezpiecza np. zasiewy od szkodników.

Wspomnieć jeszcze wypada, że istnieje związek pośredni pomiędzy dwutlenkiem a siarkiem węgla, składu CSO. Związek ten nosi nazwę tlenosiarku węgla.

### Węgiel i azot.

W obecności ciał zasadowych, np. tlenku barytu, wodoru potasu i t. p., rozżarzony węgiel łączy się z azotem i do związku wstępuje metal z obecną przytem zasady. Tworzące się połączenie węgla i azotu z metalem nosi nazwę cyjanku metalu. Jeżeli do doświadczenia użyjemy wodoru potasu i otrzymany cyjanek potasu rozpuścimy w wodzie, a do roztworu dodamy rozpuszczonej jakiegokolwiek soli rtęciowej, to skutkiem podwójnej wymiany powstaje cyjanek rtęci, który opada, jako ciało nierozpuszczalne w wodzie. Cyjanek rtęci, składu  $Hg(CN)_2$ , ogrzany rozkłada się na rtęć metaliczną i

**Dwucyjan,  $C_2N_2$ .** Ciało to jest gazem łatwo skraplającym się, którego ostry zapach przypomina gorzkie migdały. Zapalony spala się charakterystycznym purpurowym płomieniem. Jest w wysokim stopniu trujący. — Najciekawszą własnością dwucyjanu jest to, że będąc ciałem złożonym, w niektórych względach zbliża się do pierwiastków, należących do grupy chlorowej. Przejawia się to szczególnie w tej okoliczności, że połowa cząsteczki dwucyjanu może być zastąpiona przez atom wodoru, a powstający przez to związek, cyjanowodor, HCN, ma wszystkie własności chemiczne chlorowodoru, to jest stanowi kwas, którego wodor łatwo ulega zastąpieniu przez metale i daje przy tem prawdziwe sole, zupełnie podobne do chlorków, jodków i t. d. Zastąpienia te można porównawczo wyrazić zapomocą schematów:



Cl } Cl }	Cl } H }	I } K }
cząsteczka chloru	cząsteczka chloro- wodoru	cząsteczka chlorku potasu
CN } CN }	CN } H }	CN } K }
dwucyjan czyli cząsteczka cyjanu	cząsteczka cyjano- wodoru	cząsteczka cyjanku potasu.

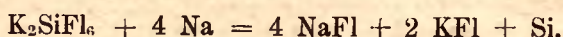
Dwucyjan i cyjano wodór, CNH, znany pod nazwą kwasu pruskiego i głośny jako najstraszniejsza trucizna, są to pierwsze wyrazy licznego szeregu związków organicznych. Tak więc i dwucyjan jest stadyjum przejściowem pomiędzy ciałami nieorganicznymi a organicznymi, gdyż tworzy się z węgla i azotu w obecności zasady, a przy dalszych przemianach wydać może ciała wchodzące do składu żywych organizmów.

## K r z e m.

Pierwiastek ten we względzie znaczenia swego dla przyrody ziemskiej nie ustępuje węglowi, jest bowiem częścią składową tak znacznej liczby minerałów, że naukę o jego związkach możnaby nazwać chemią mineralną na podobnej zasadzie, jak chemią związków węgla nazywamy organiczną. Co do ilości krzem zajmuje pierwsze miejsce po tlenie. — Krzem nigdy nie znajduje się w przyrodzie jako pierwiastek, lecz w związku z tlenem, jako dwutlenek krzemu czyli krzemionka bezwodna, albo z tlenem i wodorem, jako krzemionka wodna, albo nakoniec z tlenem i metalami, jako sole kwasów krzemowych czyli krzemiany. I w tym przeto względzie istnieje analogija pomiędzy krzemem a węglem, gdyż i ten ostatni pierwiastek występuje głównie w związkach z wodorem i tlenem; krzem jednak nie daje związków azotowych, które pomiędzy związkami węgla tak ważne mają znaczenie.

O ile związki węglowe łatwo wydzielają z siebie pierwiastek, o tyle, przeciwnie, wydzielenie krzemu z jego zwią-

ków jest zadaniem bardzo złożonem. W istocie, dwutlenek krzemu, chociaż znajduje się stale w organizmach roślinnych, wobec działań, rozkładających dwutlenek węgla, okazuje się związkiem całkowicie trwałym. Metale, chętnie łączące się z tlenem, także bardzo słabo działają na dwutlenek krzemu, co przypisać można wysokięj ogniotrwałości i nielotności tego związku. Chcąc otrzymać krzem czysty, musimy przedewszystkiem przygotować jego związek z fluorem i potasem — fluorkrzemian potasu,  $K_2SiF_6$ , a ten dopiero, ogrzewany z sodem, ulega rozkładowi i wydziela krzem według równania:



Przygotowany w powyższy sposób krzem jest materją beskształtną, proszkowatą, z cech zewnętrznych bardzo do boru beskształtnego podobną. Oznaczamy go przez Si (silicium), a ciężar jego atomu = 28. Na wzór węgla i boru krzem rozpuszcza się tylko w pewnych metalach stopionych (w cynku); a z takiego roztworu podczas stygnięcia wydziela się częściowo w postaci kryształów z c. wł. 2,5, z barwą stalową i połyskiem metalicznym, bardzo twardych i topliwych dopiero w temp. topliwości stali. Krzem beskształtny łączy się w wysokięj temp. z tlenem, wydając dwutlenek,  $Si O_2$ , oraz z chlorem, wydając czterochlorek,  $Si Cl_4$ .

### Krzemowodór.

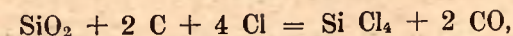
Związek krzemu z wodorem składu  $SiH_4$  tworzy się, gdy oba jego pierwiastki spotykają się in statu nascendi. Ten wypadek ma np. miejsce przy działaniu chlorowodoru na związek krzemu z magnezem. Krzemowodór jest obojętnym bezbarwnym gazem, który podobnie jak fosforowodór zapala się przy zwykłej temp., spotykając się z powietrzem.

### Krzem i chlorowce.

Jak wspomniano, krzem łączy się przy ogrzewaniu z chlorem. W obecności chloru węglem można odtlenić dwutlenek

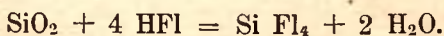


krzemu, tak, że dla otrzymania czterochlorku krzemu postępują według równania:

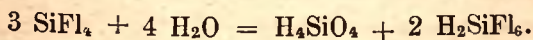


to jest mieszanie krzemionki bezwodnej z węglem ogizewają w suchym chlorze, przyczem tworzy się czterochlorek krzemu i tlenek węgla. Czterochlorek krzemu jest płynem lotnym, roskładającym się z wodą na chlorowódór i kwas ortokrzenienny. Oprócz tego związku znamy jeszcze sześciochlorek krzemu,  $\text{Si}_2 \text{Cl}_6$ , w którym dwa atomy krzemu mają sześć jednostek powinowactwa, jak w związkach węglowych dwa atomy węgla. Znamy również i ciało zawierające krzem, chlor i wodór w stosunkach  $\text{SiHCl}_3$ , zwane chloroformem krzemowym.

Fluor okazuje do krzemu nadzwyczaj silne powinowactwo i dwa te pierwiastki łączą się w związek  $\text{SiFl}_4$ , fluorek krzemu. Pamiętamy, że fluorowódór nagryza i rospuszcza szkło (które jest krzemianem), a także wszelkie inne krzemiany, oraz dwutlenek krzemu. Działanie to polega na tworzeniu się fluorku krzemu:



Ponieważ wydzielająca się przy tem woda działa chemicznie na fluorek krzemu, przeto dla otrzymania go w stanie czystym zamiast gotowego fluorowodoru biorą mieszanie fluorku wapnia z kw. siarczanym, który zatrzymuje wodę. Fluorek krzemu jest ciałem gazowem, ma silny i bardzo ostry zapach i dymi w wilgotnem powietrzu. Z wodą roskłada się w szczególny sposób, dając kw. ortokrzenienny i fluorokrzemowódór,  $\text{H}_2 \text{Si Fl}_6$ , przedstawiający jakgdyby związek fluorku krzemu z 2 cząsteczkami fluorowodoru. Roskład ten można przedstawić przez równanie:



Fluorokrzemowódór jest silnym kwasem i przez zastąpienie wodoru metalami daje charakterystyczne sole, noszące nazwę fluorokrzemianów.

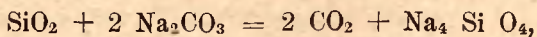
### Dwutlenek krzemu i kwasy krzemienne.

Krzem ogrzany w obecności tlenu, a zwłaszcza krzem beskształtny, żarzy się jak węgiel, przechodząc w dwutlenek; spalenie to jednakże kończy się na powierzchni, gdyż głębiej leżące cząstki krzemu są odeń zabezpieczone przez utworzoną powłokę nielotnego związku tlenowego. Dwutlenek krzemu należy do ciał najczęściej i najobficiej spotykanych w naturze. On to w postaci oddzielnych, niekiedy bardzo dużych kryształów czteroosiowych tworzy znany kryształ górski („górnny“), który w razie zupełnej czystości jest bezbarwny i przezroczysty jak najwyższe gatunki szkła, znacznie od szkła twardszy i silniej światło łamiący. Kryształ górski, zabarwiony przez małe przymieszki ciał obcych (tlenków różnych metali), przybiera nazwiska drogich kamieni: ametystu, topazu, szafiru, szmaragdu z epitetem „zachodni“ dla odróżnienia od właściwych szlachetnych minerałów tejsze nazwy, lecz znacznie wyższej wartości, zwanych „wschodnimi“ i złożonych najczęściej z tlenku glinu. Daleko rzadziej spotykamy dwutlenek krzemu w innej postaci krystalicznej i z nieco odmiennymi własnościami, oznaczony w mineralogii imieniem trydymitu. Masy drobno- lub skryto-krystaliczne, z dwutlenku krzemu złożone, stanowią same przez się kwarc i kwarcyt, należące do skał bardzo rozpowszechnionych, a bryłki kwarcu rozmaitej wielkości, pomieszane z innymi minerałami: z feldspatami, różnymi gatunkami miki i w. i., dają granity, gnejsy, porfiry i mnóstwo innych skał złożonych. Nakoniec, kiedy skały owe ulegają wietszeniu, to znaczy chemicznej zmianie a skutkiem niej rossypaniu się swoich części składowych, to kwarc, jako ciało chemicznym wpływom nieuległe, nie zmienia się, lecz tylko rossypuje, tworząc zwyczajny piasek kwarcowy.

Dwutlenek krzemu topi się dopiero w płomieniu tlenowo-dornym, rozpuszcza się tylko we fluorowodorze i stopionych tlenkach, wodanach oraz węglanach metali alkalicznych i ziemnych. W tym ostatnim razie tworzą się sole kwasów krzemienych, z których tylko posiadające zasadę alkaliczną (potas, sod), w znacznej ilości są rozpuszczalne w wodzie.



Jeżeli dwutlenek krzemu pomieszamy ze znaczną stosunkowo ilością węglańu sodu i mieszaninę silnie ogrzejemy, to następuje wydzielenie dwutlenku węgla i w rezultacie otrzymujemy ortokrzemian sodu:



związek rospuszczalny w wodzie. Jeżeli do roztworu ortokrzemianu sodu dodajemy jakiegokolwiek kwasu, np. chlorowodoru, to tworzy się sól użytego kwasu i wydziela się kwas ortokrzemienny:



Kwas ten wydziela się z roztworu w postaci masy beskształtnej, mającej znaczną objętość i zatrzymującej w sobie wiele wody. Półprzezroczystość tej masy i jej konsystencyja zjednały jej nazwę krzemionki galaretowatej czyli wodnej. Schnąc, zmniejsza ona znacznie objętość i przy ostrożnem postępowaniu może stracić tylko jedną cząsteczkę wody, t. j. przejść w związek  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , zwany kwasem metakrzemiennym. Silniejsze wysuszenie pozbawia ją wody zupełnie, przyczem pozostaje dwutlenek krzemu jako proszek beskształtny, nadzwyczaj mialki lecz zarazem szorstki w dotknięciu. — Krzemionka galaretowata jest typowym koloidem, to jest ciałem niekrystalizującym (colla = klój). Jeżeli przy jej otrzymaniu postępujemy w taki sposób, że do wielkiej ilości kwasu solnego, pomieszanego z wodą, dolewamy z wolna roztwór ortokrzemianu sodu, to żadna nierospuszczalna materyja nie wydziela się, kwas ortokrzemienny pozostaje w roztworze, przechodząc wobec nadmiaru kw. solnego w swoją modyfikacyją rospuszczalną. Posiada on więc własność, wspólną bardzo wielu koloidom, występowania w dwu odmianach: nierospuszczalnej czyli galaretowatej lub hidrogelowej (hydor = woda, gelu = galareta) i rospuszczalnej czyli hidrosolowej (hydor, solutio = roztwór). Taką samą własność widzimy w białku jaj — świeże rospuszcza się w wodzie, jest hidrosolem, ogrzane traci rospuszczalność, ścina się, staje się hidrogelem. — W płynie, powstającym ze zmieszania kw. solnego z roztworem ortokrzemianu sodu,

mamy więc roztwór hydrosolowego kwasu ortokrzemienowego oraz chlorku sodu, ciała mogącego krystalizować się czyli krystaloidu. Chcąc dwa te ciała oddzielić jedno od drugiego, możemy się posłużyć różnicą we własnościach koloidów od krystaloidów, z których drugie daleko łatwiej przeciskają się przez małe, niedojrzałe okiem otworki (pory), aniżeli pierwsze. Kiedy więc mieszaninę roztworów kw. ortokrzemienowego i chlorku sodu wlejemy do naczynia (fig. 23), które zamiast

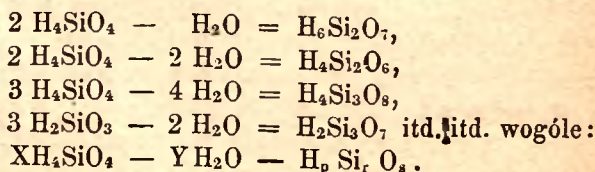


(Fig. 23)

dna ma naciągnięty pęcherz albo papier pergaminowy i naczynie to umieścimy w innym obszerniejszym, napelnionem czystą wodą, to do wody tej przez pory pęcherza będą przechodziły cząstki chlorku sodu, gdy wszystek kw. ortokrzemienowy będzie pozostawał nad pęcherzem. Ten sposób rozdzielania koloidów od krystaloidów zowie się dyjalizą. Został on odkryty przy badaniach nad kw. ortokrzemienowym, lecz dzisiaj używa się na obszerną skalę przy rozmaitych praktycznych zadaniach, np. przy oddzielaniu cukru od zawartych w buraku koloidów.

Znany liczne sole kwasu ortokrzemienowego i nawet niektóre z nich stanowią minerały jak np. wagit ( $Zn_2SiO_4 + H_2O$ ), różne certyty i gadolinity i w. i. Podobnie od kw. metakrzemienowego pochodzi kilka mineralów, a między innymi augity i hornblendy. Ale skład większej części krzemianów naturalnych jest daleko zawilszy i musimy przyjąć, że pochodzą one od kwasów wielokrzemienowych, tworzących się od orto- i metakrzemienowego przez t. z. kondensacją, to jest wydzielenie pewnej liczby cząsteczek wody z pewnej liczby cząsteczek kwasu. Kilka równań poniższych objaśnia sposób powstawania i skład

owych kwasów wielokrzemienowych:





Kwasy wielokrzemienne, w których wartości na p, r i s są nadzwyczaj rozmaite, nie są znane w stanie oddzielnym. Może mieszanina tych kwasów z małą już tylko ilością wodoru wchodzi do składu niektórych minerałów, np. opali i wogóle minerałów, które w mineralogii uchodzą za „krzemionkę wodną“. Lecz sole, tworzące się z kwasów wielokrzemiennych przez zastąpienie wodoru metalami, przyczem pospolicie się zdarza, że w jednej i tej samej cząsteczce różne metale podstawiają się na miejsce różnych atomów wodoru, sole te właśnie stanowią przeważną większość minerałów. — Szczegółowy opis wielokrzemianów jest przedmiotem mineralogii, tu zaś wspomnimy jeszcze, że sztucznie wytworzone wielokrzemiany, ze składem równie zawiłym i rozmaitym jak minerały, są to rozmaite gatunki szkła, porcelany, fajansu i t. d.

---

Opisane dotychczas 15 pierwiastków, pomimo różnorodności cech, którą z ich opisu dostrzedz łatwo, przedstawiają jednak i pewne własności wspólne. Widzieliśmy, że ani jeden z nich nie zastępuje wodoru w kwasach tlenowych, jeżeli zaś zechcemy przyjąć, że związki ich z chlorowcami są to produkty zastąpienia przez nie wodoru w kwasach chlorowcowodorowych to w każdym razie produkty te nie są nigdy solami. Wszystkie opisane pierwiastki, oprócz fluoru, łączą się z tlenem, a tlenki ich najczęściej są bezwodnikami kwasów, daleko rzadziej związkami obojętnymi, a nigdy ciałami zasadowymi. Nakoniec wszystkie łączą się z wodorem, dając prawie zawsze związki bardzo charakterystyczne, trwałe i lotne. Jako cechy podrzędne możnaby wymienić złe przewodnictwo tych pierwiastków względem ciepła i elektryczności, ich pospolicie niewielki ciężar właściwy i zwykły im brak połysku metalicznego. Niezależnie od tych podobieństw ogólnych, widzieliśmy, że szczegółowe podobieństwa wiążą niektóre z tych pierwiastków w ściślejsze grupy. Pierwszą taką grupę stanowi sam przez się wodór — pierwiastek typowy, niemający podobnych sobie; w drugiej mieszczą się chlorowce: fluor, chlor, brom i jod; do trzeciej należą tlenowce: tlen, siarka, selen i telur; w czwartej spotykamy azot, fosfor i arsen; przedstawicielem piątej jest jedyny bor; do szóstej nakoniec zaliczymy węgiel i krzem. Dwie pierwsze grupy są to pierwiastki jednowartościowe, trzecia — dwuwartościowe, czwarta i piąta — trójwartościowe, szósta — czterowartościowe.



Druga gromada pierwiastków, której poznaniem teraz się zajmujemy, jest daleko naturalniejsza, to jest pojedyncze jej wyrazy posiadają daleko więcej cech wspólnych. Druga ta gromada nosi nazwę metali, a dla odróżnienia od niej gromadzie pierwszej możemy nadać miano pierwiastków niemetalicznych, albo niemetalu. Niekiedy nadają jej mało stosowną nazwę gromady metaloidów.

Korzystając z wybitnych własności niemetalu i ich związków, z różnorodności ich charakterów chemicznych, a stąd rozmaitości zjawisk, jakie z nimi odbywać się mogą, wreszcie z tego, że pierwiastki te są prawie wszystkie doskonale zbadane — przy ich opisie przytoczyliśmy najważniejsze prawa, rządzące zjawiskami chemicznymi i wogóle wyłożyliśmy zasady chemii. Teraz wiemy już, że chemija jest nauką przyrodzoną doświadczalną, to jest, że nie zadawalnia się spostrzeganiem badanego ciała w tym stanie, w jakim ono znajduje się w przyrodzie, albo zjawiska w tych warunkach, w jakich ono odbywa się w przyrodzie, lecz postępuje drogą doświadczenia naukowego. Doświadczeniem zaś nazywamy takie zestawienie warunków zjawiska, ażeby wszystkie jego momenty składowe występowały oddzielnie jeden od drugiego, tak, żebyśmy mogli osądzić, jaka mianowicie materyja, albo jaka jej część składowa bierze udział w zjawisku, jakie są stosunki ilościowe działających w zjawisku rodzajów materyj, nakoniec jakie siły i w jakich ilościach wywołują zjawisko, albo też są jego następstwem. Zjawiska, odbywające się w przyrodzie, zwykle są bardzo zawile, ponieważ bierze w nich udział naraz kilka rodzajów materyi i rozmaite siły — zadaniem więc doświadczenia jest sztuczne wywołanie zjawiska w taki sposób, ażeby zostały wyłączone wszelkie wpływy podrzędne, zaciemniające albo wikłające zjawisko główne, o którego zbadanie chodzi w danej chwili. Doświadczenie jest najdzielniejszą pomocą obserwacyi, pozwala bowiem spostrzegać takie zjawiska, jakie w naturze odbywają się bardzo rzadko; jest ono nawet jej uzupełnieniem, gdyż wywołuje zjawiska, jakie w naturze nigdy nie mogłyby być spostrzeżone. Konieczne stąd następstwo, że możemy drogą doświadczeń chemicznych dojść i do takich rodzajów materyi, jakich przyroda nie posiada w stanie gotowym.

Jeżeli w pewnym szeregu dokładnie zbadanych zjawisk jakaś okoliczność powtarza się stale w sposób jednakowy, to podobną prawidłowość nazywamy prawem. Prawo, które się stosuje do wszystkich rodzajów materji, oraz do wszystkich zbadanych zjawisk, nazywamy prawem natury. Chemija wnosi do nauk przyrodzonych dwa wielkie prawa: stałości stosunków i wielokrotności stosunków (str. 49 i 79). Jeżeli z wielkiego szeregu dokładnie zbadanych zjawisk możemy wyprowadzić pewne prawo, lecz poprzez go nie możemy rezultatami doświadczeń z powodu nieistnienia odpowiednich sposobów badania albo innych przeszkód w tym rodzaju, jak np. niedokładność naszych zmysłów i narzędzi naukowych, niedostępne dla nas rozmiary zjawisk albo czas ich trwania, to w takim razie uogólnienie przyjmuje nazwę teoryi. Oznaką słuszności teoryi jest to, że ona pozwala przewidzieć wszystkie szczegóły zjawiska, które jeszcze nigdy nie było dostrzegane. Chemija wnosi do nauk przyrodzonych teoryją Avogadra (str. 89). Nakoniec teoryja, której słuszność nie została jeszcze dokładnie wypróbowana, otrzymuje nazwę hipotezy. Chemija wyrobiła hipotezę budowy chemicznej.

Wykrycie praw przyrody i poparcie ich największą liczbą dowodów doświadczalnych w zakresie zjawisk chemicznych stanowi zadanie chemii jako nauki. Dążąc do spełnienia tego zadania, chemik zapoznaje się mimochodem z mnóstwem takich własności rozmaitych ciał, które mogą być zużytkowane do praktycznych celów człowieka. Stąd obok chemii naukowej powstaje osobna praktyczna gałąź wiedzy — chemija stosowana.

---



# METALE.

---

Stała skorupa ziemiska w znacznej części składa się ze związków pewnych metali. Pojęcie o tem opiera się na rozbiore skał pochodzenia ogniowego, zawierających w składzie swoim, obok tlenu, którego ilość dochodzi aż do 50%, i krzemu, którego ilość sięga do 37%, metale: glin (do 10%), żelazo (do 10%), wapień (do 7%), magnez (do 3%), sod (do 2,5%) i potas (do 2%). Wymienione metale są przeto pierwiastkami, biorącemi ważny udział w budowie naszej planety, ponieważ skład utworów ogniowych możemy przyjąć za przeciętną próbkę składu chemicznego skorupy ziemskiej, a ilość tych metali, średnio biorąc, dochodzi do 25%. Inne metale występują w ilościach stosunkowo już bardzo tylko nieznacznych, przyczem jedne z nich są rozpowszechnione, jak np. lityn, mangan; inne znajdują się w niewielu miejscowościach, lecz znacznemi masami, np. miedź, cynk, ołów, cyna; jeszcze inne należą do rzadkich i przez to, że w niewielu miejscach je spotykamy i przez to, że ich ilości są nieznaczne — a przykładem tych ostatnich mogą być metale szlachetne, np. złoto, platyna.

Podobnie jak pierwiastki niemetaliczne, w rzadkich tylko razach spotykamy metale w stanie rodzimym. Znaczna ich większość nawet nigdy nie bywa spotykana w stanie pierwiastku, lecz wyłącznie w postaci związków. Związki metali, z których one mogą być w łatwy sposób wydobyte, nazywają się ich rudami, a część chemii stosowanej, traktująca otrzy-

wania metali z rud, nosi nazwę metalurgii. W ściślejszem znaczeniu nazwę rudy stosują tylko do minerałów, z których otrzymywane metale mają obszernie i ważne zastosowania przemysłowe i które przerabiają się w wielkich zakładach metalurgicznych. Dlatego to, jakkolwiek np. glin może być otrzymany z minerału zwanego kryjolitem, to jednak minerału tego nie nazywamy rudą glinową, gdyż dotychczas wyrób glinu nie jest jeszcze nigdzie prowadzony na tak wielką skalę, jak wyrób żelaza, cynku lub miedzi.

Pamiętamy, że otrzymywanie pierwiastków niemetalicznych odbywa się zapomocą sposobów nieraz bardzo złożonych i dla każdego prawie pierwiastku odrębnych. Co do metali, z powodu większego podobieństwa we własnościach ich wszystkich można wskazać pewne ogólne zasady ich otrzymywania ze związków. Tak np. wszystkie metale bez wyjątku mogą być wydzielone przez działanie prądu elektrycznego na ich związki, doprowadzone do stanu płynnego zapomocą stopienia lub rozpuszczenia. Tlenki metali ulegają odtlenieniu pod wpływem węgla albo raczej tlenku węgla w wysokiej temperaturze. Na koniec metale, okazujące silniejsze powinowactwo względem niemetalu, wydzielają ze związków inne metale, mające słabsze powinowactwo.

Metale w ogólności są ciałami stałymi przy zwykłej temperaturze; wyjątek stanowi rtęć, której punkt topliwości leży przy 39° pod zerem; wszystkie inne łatwiej lub trudniej topią się, różnice jednak pomiędzy ich punktami topliwości są nadzwyczaj wielkie. Tak np. ces topi się przy +26° C., gal przy 30°, cyna przy 235°, antymon przy 425°, srebro przy 1000°, żelazo kute przy 1600°, platyna około 2000°, a osm, rod i iryd jeszcze trudniej. Takież same różnice występują przy przejściu metali do stanu lotnego: rtęć wre przy 360°, potas, magnez, cynk — w temp. czerwoności, srebro powyżej 1000°, niektóre inne tylko w łuku Volty.

W równie obszernych granicach zmienia się ciężar właściwy metali: od litynu (0,593), który jest najlżejszym z ciał stałych, do najcięższego ze wszystkich irydu (22,4). Można jednak zauważyć, że oprócz litynu, potasu (0,865) i sodu (0,972), wszystkie metale są cięższe od wody i że, oprócz 10 metali,



należących do grup: potasowej, wapniowej, glinowej i cynkowej, wszystkie pozostałe mają ciężar wł. conajmniej 7 razy większy od wody.

Wszystkie metale są ciałami nieprzezroczystymi w zwykłym znaczeniu słowa, ponieważ dopiero po wykuciu najcieńszych blaszek niektóre z nich słabo przepuszczają światło. Przeciwnie zdolność odbijania światła jest w nich rozwinięta w bardzo wysokim stopniu, skutkiem czego po wygładzeniu ich powierzchni okazują silny połysk zwierciadlany, zwany blaskiem metalicznym. Oprócz czerwonej miedzi, żółtych złota, wapnia i strontu, wszystkie metale mają białą barwę ze słabymi tylko niekiedy odcieniami: szarym (żelazo), niebieskim (cynk, ołów), różowym (bismut). Zamienione na proszek nie mają blasku metalicznego i okazują barwę popielatą, brunatną lub nawet czarną.

Odłam metali jest krystaliczny mniej lub więcej wyraźnie, zależnie od sposobu traktowania metalu. Znaczna liczba metali może być otrzymana w postaci wyraźnych, a nieraz pięknie wyformowanych kryształów, jeżeli zostaną stopione, a następnie zwolna i ostrożnie ochłodzone. Metale, które spotykamy w stanie rodzimym, często w przyrodzie tworzą piękne kryształy.

Co do wytrzymałości na działania mechaniczne, przeciwdziałające spójności, odróżniamy metale kruche, np. antymon, bismut, które pod uderzeniem młotka rossypują się na proszek; kowalne, które pod tem samym działaniem płaszczą się i mogą być wyklepane na blaszki, np. ołów, srebro, złoto; i ciągliwe, które przeciągane przez otwory drutownicy, zamieniają się na druty, np. miedź, żelazo, srebro, złoto, platyna. Zdarza się nieraz, że metal w danej temp. kruchy — w innej może być kowalnym, np. cynk, a oprócz tego metal kowalny może mieć małą ciągliwość, np. ołów, cyna. Srebro i złoto należą do najkownalszych i najciągliwszych zarazem, platyna jest najciągliwsza.

Metale są to ciała nierozpuszczalne we właściwym znaczeniu słowa. Wprawdzie pod działaniem najrozmaitszych czynników chemicznych wszystkie metale mogą być przeprowadzone do roztworów, lecz współcześnie następują zjawiska podstawienia i tworzą się związki metali. Toż samo stosuje się do

rospuszczalności jednych metali w drugich, przy którym to zjawisku metale łączą się ze sobą w pewnego rodzaju związki, zwane aliażami, lub w razie, gdy jednym z metali jest rtęć — amalgamatami.

### Związki metali.

Zastanawiając się nad składem związków, wytwarzanych przez pierwiastki niemetaliczne, poznaliśmy prawa tego składu i drogą stopniowych uogólnień doszliśmy do wniosku, że cząsteczka zajmuje objętość dwa razy większą, aniżeli atom wodoru, przyjęty za jednostkę chemiczną. Stąd ciężar cząsteczki znajduje się w najściślejszy sposób, mnożąc przez 2 gęstość pary badanego ciała odniesioną do wodoru. Gęstość pary uzupełnia więc i kontroluje wypadki bezpośredniego rozbioru wagowego związków (porówn. str. 93).

Prawie wszystkie metale są ciałami trudnolotnymi, związki zaś ich w części ulegają rozkładowi pod działaniem wysokiej temperatury, w części zaś ulatniają się dopiero przy bardzo silnem ogrzewaniu. Nie dla wszystkich więc metali i ich związków udało się wyznaczyć gęstość pary zapomocą bezpośredniego doświadczenia i dlatego o ciężarze atomowym tych pierwiastków, oraz o wielkości cząsteczek ich związków sądzić możemy z mniejszą ścisłością, aniżeli o tych samych własnościach ciał niemetalicznych. Wypadki rozbioru ciał metalicznych nielotnych znajdują kontrolę w dwu własnościach: równokształtności (izomorfizmie) i ciepłe właściwem atomów.

Mówiliśmy we wstępie (str. 6), że każdy związek chemiczny, który może krystalizować, cechuje się właściwą sobie postacią krystaliczną. Zdarza się jednak często, że w jednej i tej samej postaci krystalizują ciała różniące się składem chemicznym. Fluorki, chlorki, bromki i jodki potasowców krystalizują w sześciiany regularne; ortofosforany i ortoarseniany różnych metali również krystalizują jednakowo; toż samo stosuje się do siarczanów i selenianów. Węglany wapnia, manganu, żelaza, cynku i manganu, znane w mineralogii pod nazwiskiem spatów, wszystkie przyjmują postać krystaliczną



romboedrów tak dalece podobnych do siebie, że dopiero ściśle pomiary wykazują nieznaczne różnice między niemi. Jeszcze bardziej charakterystyczną grupę tworzą t. z. aluny, które są solami kwasu siarczanego, powstającemi przez zastąpienie pewnej części wodoru w tym kwasie przez metal należący do grupy potasowców, a innej — przez żelazo, mangan, glin lub chrom; wszystkie aluny krystalizują w ośmiościany regularne i przytem zawsze z jednakową ilością wody krystalizacyi. Wszystkie wymienione związki stanowią ciała równokształtne (izomorficzne). Jeżeli pomieszamy roztwory ciał równokształtnych, to wydzielające się kryształy zawierają mieszaninę rozpuszczonych związków w bardzo rozmaitych stosunkach. Takie mieszaniny izomorficzne zdarzają się często i w przyrodzie, a przykładem ich może być znany pospolicie minerał dolomit, składający się z węglanu wapnia i węglanu magnezu. Badania podobnych związków równokształtnych doprowadziły Mitscherlicha do wniosku, że w jednakowe postaci krystalizować mogą ciała z analogicznym składem cząsteczki. Wiemy już, że np. kwasy ortofosfory i ortoarseny mają w rzeczy samej skład analogiczny ( $H_3PO_4$  i  $H_3AsO_4$ ), a przeto i ich sole muszą odpowiadać sobie nawzajem. Toż samo stosuje się do alunów, do związków chlorowcowych, do przytoczonych przed chwilą węglanów i t. d. Przypuśćmy teraz, że skład węglanu żelaza nie jest nam znany, oraz, że nie wiemy, jaki jest ciężar atomowy żelaza. Z rozbioru chemicznego wypada, że 100 cz. na wagę tej soli zawiera w sobie 48,27% żelaza, resztę do 100 (51,73) stanowi węgiel i tlen; lecz wzór kw. węglanego jest  $H_2CO_3$ , a przeto cząsteczka jego waży 62 razy więcej niż atom wodoru; zastępując w tym wzorze 2 at. wodoru przez nieznaną nam liczbę atomów żelaza i powyższy skład procentowy przeliczając na skład cząsteczkowy, otrzymamy, że w cząsteczce węglanu żelaza znajduje się tego ostatniego pierwiastku 56 cz. na wagę. Ale czy liczba ta odpowiada ciężarowi 1 at. żelaza, czy dwu atomów, czy może jest połówką tylko ciężaru atomowego — tego nie wiemy, gdyż rozbiór żadnych nam nie daje wskazówek w tym względzie. Skądinąd jednak wiadomo nam, że atom cynku waży 65 razy więcej niż atom wodoru, a liczba ta nie ulega wątpliwości, ponieważ jest wyprowadzona z gęstości

pary pewnych związków cynkowych; z rozbioru wiadomo nam także, iż w węglanie cynku znajduje się 1 atom tego metalu, zastępujący dwa atomy wodoru; że zaś węglan cynku i węglan żelaza są pomiędzy sobą równokształtne, przeto i w tej ostatniej soli musi znajdować się 1 atom metalu, zastępujący 2 at. wodoru w kw. węglanym. Skład zatem węglanu żelaza wyrazić się daje przez wzór  $\text{Fe CO}_3$ , a atom tego metalu musi ważyć 56 razy więcej niż atom wodoru.

Ciepłem właściwem nazywają w fizyce tę ilość ciepła, która jest potrzebna do ogrzania 1 części na wagę danego ciała o  $1^\circ \text{C}$ . Biorąc za jednostkę ilość ciepła potrzebną do ogrzania 1 kilograma wody o  $1^\circ \text{C}$ . i przeświadczywszy się, że ta sama ilość ciepła wystarcza do ogrzania o  $1^\circ \text{C}$ . około 10 kilogr. miedzi, 17 kg. srebra, 31 kg. platyny, powiadamy, że ciepło właściwe tych metali jest mniejsze niż wody i dla miedzi wynosi 0,0952, dla srebra 0,0570, a dla platyny 0,0324. Ciepła właściwe różnych metali są więc bardzo rozmaite. Gdy jednak Dulong i Petit do wyznaczenia ciepła właściwego użyli nie równych ilości na wagę, lecz ilości proporcjonalnych do ciężarów atomowych rozmaitych metali, okazało się, że liczby wyrażające ciepła właściwe tych ilości są sobie równe (w przybliżeniu). Liczby te nazwano ciepłem właściwem atomów. Ciepło właściwe atomu otrzymuje się, mnożąc ciepło właściwe w zwykłym znaczeniu przez ciężar atomu: tak np.

ciężar at. miedzi	$63 \times 0,0952 = 6,0$	(ciepło wł. at. miedzi)
„ „ srebra	$108 \times 0,0570 = 6,35$	( „ „ „ srebra)
„ „ platyny	$197 \times 0,0324 = 6,29$	( „ „ „ platyny)
„ „ manganu	$55 \times 0,1220 = 6,7$	( „ „ „ manganu)

i wogóle ciepło właściwe atomu równa się mniej więcej liczbie 6,4. — Jeżeli zatem z wypadków rozbioru wypada liczba, co do której mamy wątpliwość, czy można ją uważać za ciężar atomowy, to pozostaje nam oznaczyć ciepło właściwe badanego pierwiastku i pomnożyć je przez 6,4. Kiedy z takiego mnożenia wypada liczba zbliżona do rezultatu rozbioru, ten ostatni może być poczytany za ciężar atomowy; w przeciwnym razie musimy ciężar atomu obliczyć tak, ażeby odpowiadał ciepłu właściwemu atomu. Taki wypadek był np. z metalem indem, który na mocy podobieństwa do cynku uważano za dwuwarto-



ściowy i chlorkowi jego przypisywano wzór  $\text{InCl}_2$ : ciężar atomowy indu, wypadający z rozbioru tego chlorku, oznaczono na 75,6. Gdy jednak oznaczono ciepło właściwe indu, które wynosi 0,057, wykazało się, że przyjmowany c. at. indu jest za mały, gdyż  $75,6 \times 0,057 = 4,3$  i ażeby odpowiedział ciepłu właściwemu, powinien być zwiększony półtora raza (113,4), a wtedy zmuszeni będziemy chlorkowi indu przyznać wzór  $\text{InCl}_3$  (albo może  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ ).

Metale łączą się w sposób bezpośredni, albo też pośredni ze wszystkimi pierwiastkami niemetalicznymi, a także i pomiędzy sobą. Związki ich mają wiele własności ogólnych, które tu wymienimy pokrótce.

**Związki metali z wodorem.** O ile dla pierwiastków niemetalicznych związki z wodorem były w najwyższym stopniu charakterystyczne, o tyle metale z pierwiastkiem tym łączą się trudno i wydają związki nietrwale. Zaledwie jeden metal, antymon, który zresztą znajduje się na granicy pomiędzy metalami a niemetalami, tworzy z wodorem związek gazowy, bardzo podobny do arsenijaku. Wodorki niektórych metali, np. miedzi, są związkami nader łatwo ulegającymi rozkładowi i nieodznaczającymi się żadną wybitną własnością. Najciekawszą gromadę związków wodoru stanowią niektóre jego połączenia z metalami, zupełnie podobne do alijazów, t. j. do związków metali między sobą. Do tej grupy należy związek wodoru z paladem.

**Związek metali z chlorowcami.** Wszystkie metale łączą się z chlorowcami nader łatwo i zwykle bezpośrednio. Otrzymane związki są typowymi solami kwasów chlorowcowodornych; są to najczęściej ciała stałe krystaliczne, rozpuszczalne w wodzie bez zmiany, albo nierozpuszczalne w tym płynie (związki srebra, miedzi, rtęci), lecz także z nim się nieroskładające. Wyjątkowo tylko związki chlorowców z metalami z grup glinu, antymonu i cyny pod działaniem wody ulegają takim samym przemianom, jak np. związki fosforu lub krzemu z chlorowcami. Większa część związków chlorowców z metalami wytrzymuje wysoką temp. bez rozkładu; wiele z nich ulatnia się łatwo: niektóre są płynne przy zwykłej temperaturze. Z ich składu wnioskujemy zazwyczaj o wartościowości metalu.

**Tlenki metali.** Związki te stanowią bardzo ważną gromadę ciał, tak z powodu, że częstokroć są rudami metali, oraz mają różne ważne zastosowania, jak również i we względzie naukowym. Tlenki metali okazują rozmaite własności i mogą być podzielone na cztery następujące grupy:

1) Tlenki zasadowe. Każdy metal wydaje z tlenem przynajmniej jeden związek, obdarzony własnością działania na kwasy, przy którym wytwarza się sól i woda. Te tlenki są charakterystyczne dla metali, podczas gdy pierwiastki niemetaliczne, jak wiemy, nigdy nie wydają tlenków zasadowych. Zależnie od wartościowości metalu, skład tlenku zasadowego bywa rozmaity — wogóle jednak przyjąć można, że pomiędzy kilku tlenków danego metalu ten jest zasadowym, który odpowiada wartościowości metalu, odniesionej do chloru. Przez działanie wody na tlenki zasadowe powstają wodany, których własności są równie, a czasami nawet silniej zasadowe, aniżeli tlenków. Wodany zasadowe rozpuszczalne w wodzie otrzymały nazwę alkaliów i są typem ciał zasadowych.

2. Tlenki obojętne. Niektóre metale w szeregu tlenków dają i takie związki, które niemając własności zasadowych, nie są zarazem bezwodnikami kwasów. Podobne tlenki zarówno względem kwasów, jak względem zasad zachowują się zupełnie obojętnie i stąd pochodzi ich nazwa. Za przykład tlenku obojętnego służyć może tlenek magnetyczny żelaza ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

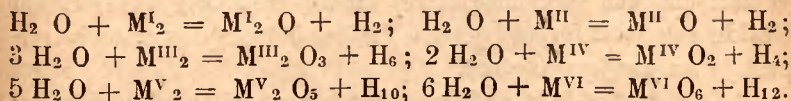
3) Nadtlenki. Tą nazwą obejmujemy grupę tlenków, zawierających w swym składzie po 2 atomy tlenu, które przy działaniu na kwasy jeden z atomów tlenu tracą, przechodząc w tlenek zasadowy, wydający sól z użytym kwasem. Uwolniony atom tlenu albo się wydziela, albo służy do utlenienia pewnej części kwasu, albo nakoniec przyłącza się do powstającej przy działaniu wody, która wtedy przechodzi w dwutlenek wodoru.

4) Tlenki kwasowe. Niektóre metale łącząc się ze znaczną ilością atomów tlenu, wydają tlenki, które z wodą tworzą prawdziwe kwasy. Skłonność do tworzenia tlenków kwasowych okazują szczególnie metale wielowartościowe.

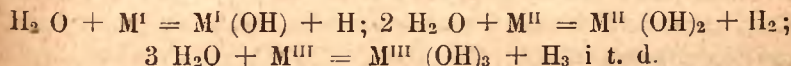
Dla ułatwienia sobie poglądu na skład tlenków metali, możemy przyjąć, że ciała te pochodzą od wody przez zastąpienie w niej wodoru metalami. Jeżeli przez  $\text{M}^I$ ,  $\text{M}^{II}$ ,  $\text{M}^{III}$  it. d.



oznaczymy metale rozmaitej wartościowości, to skład tlenków da się wyrazić w powyższem przypuszczeniu zapomocą następujących równań i wzorów:



Powyższy szereg nie obejmuje jeszcze nadtlenuków, które znamy głównie dla metali dwuwartościowych ze wzorem  $\text{M}^{\text{II}} \text{O}_2$  i możemy wyprowadzić od dwutlenku wodoru ( $\text{H}_2 \text{O}_2$ ) przez zastąpienie w nim wodoru metalem; oraz tlenków obojętnych, które zwykle bywają rozpatrywane jako połączenie tlenku zasadowego z kwasowym tlenkiem tegoż samego metalu. Wyłożony pogląd na powstawanie tlenków metali ma tę zaletę, że pozwala przedstawić stosunek pomiędzy tlenkami metali a ich wodanami. W istocie dla zrozumienia tego stosunku potrzebujemy tylko przypuścić, że wodan metalu tworzy się przez zastąpienie metalem połowy wodoru w wodzie. Tak np.:



**Sole.** Szczególnie ważną i charakterystyczną gromadę związków metalicznych stanowią sole. One to dostarczają technice największej liczby i najważniejszych materyjałów, a z drugiej strony były w wielu razach punktem wyjścia dla rozmaitych poglądów teoretycznych nietylko na metale, lecz wogóle na cały zakres zjawisk chemicznych. Najbardziej znana i przytoczona już nieraz w tym wykładzie definicyja soli orzeka, iż jest to związek, powstający przez zastąpienie wodoru w kwasie zapomocą metalu. Kwasy, jak wiemy, okazują zasadowość rozmaitą, to jest zawierają w swym składzie różne ilości atomów wodoru, mogących ulegać zastępowaniu przez metale, ze swjej strony metale okazują rozmaitą wartościowość; wiadomo przytem, że w kwasach, zawierających w składzie więcej niż jeden atom wodoru, metal zastępować także może tylko część jego atomów. — Dodajmy do tych uwag, że pogląd na powstawanie soli z zupełną słusznością może być odwrócony w tem znaczeniu,

że możemy twierdzić, iż one tworzą się z wodoranów zasadowych przez zastąpienie w nich grup hydroksylowych (OH) resztami kwasów, to jest tem, co z nich zostaje po oddzieleniu wodoru. W tem drugim przypuszczeniu łatwo zrozumieć, że istnieją i takie sole, w których pewna liczba hydroksylów zasady pozostaje na swoim miejscu.

Kombinując dwie definicyje powyższe, łatwo objaśnimy sobie istnienie trzech następujących szeregów soli:

1) Sole obojętne. Jeżeli wszystkie atomy wodoru w kwasie uległy zastąpieniu przez metal, to związek jest chemicznie obojętny, to jest nie może działać kwasowo w dalszym ciągu, w przeciwnym razie sól nazywamy kwaśną, gdyż zawiera w sobie jeszcze wodór, który może być w dalszym ciągu zastępowany przez metale. Zależnie od ilości atomów wodoru znamy kwasy jedno- dwu- trój- i t. d. zasadowe; przykładem pierwszych może być kw. azotny, drugich — siarczany, trzecich — ortofosforny i t. d. Kwasy jednozasadowe nie tworzą nigdy prawdziwych soli kwaśnych. — Zależnie od wartościowości metalu i zasadowości kwasu, sól tworzy się z rozmaitych ilości cząsteczek kwasu i atomów metalu. Tak np. kwas azotny daje sole:  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ; kw. siarczany:  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ ; kw. ortofosforny:  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{BiPO}_4$  i t. d. Sole obojętne według wzoru, mają czasem jednak własności (odczyn, reakcją) nieobojętne: jeżeli mianowicie kwas z bardzo wybitnymi własnościami kwasowymi tworzy sól o zasadzie słabiej, to działanie tej soli na barwniki roślinne (lakmus) i na smak może być kwaśne; azotan bizmutu, siarczan cyny, czerwienią niebieski lakmus i mają smak kwaśny; jeżeli przeciwnie zasada jest silna, a kwas słaby — odczyn soli jest zasadowy; węglan potasu, boran sodu niebieszczą czerwony lakmus i mają smak ługowy (alkaliczny).

2) Sole kwaśne. Kwasy więcej niż jednozasadowe mogą tylko część swego wodoru wymienić na metal i wtedy powstaje związek, w którym jeszcze nie zatarł się charakter kwasowy. Kw. siarczany daje np.  $\text{KHSO}_4$ , kw. ortofosforny —  $\text{CaHSO}_4$  i t. d. Sól kwaśna według wzoru, może jednak mieć odczyn obojętny lub nawet zasadowy, kiedy kwas jest słaby a zasada silna: węglan kwaśny potasu,  $\text{HKCO}_3$ , niebieszczy czerwony



lakmus. Niektóre kwasy łączą się ze swojemi solami na związki, które także nazywają solami kwaśnemi: tak np. fluorowodor z fluorkiem potasu daje związek KFl. HFl, kw. jodny z jodanem potasu —  $KJO_3.HJO_3$ , oraz  $KJO_3.2HJO_3$  i t. p.

3) Sole zasadowe. Jeżeli (w myśl drugiejj definicyi soli) w wodanie metalu wszystkie grupy hydroksylowe zostaną zastąpione przez reszty kwasowe, to sól jest obojętna, lecz jeżeli pewna liczba tych grup zostaje bez zmiany — sól zatrzymuje w części własności zasady i zowie się zasadową. Zasady, w których znajduje się jeden tylko hydroksyl (zasady jednokwasowe) właściwych soli zasadowych nie wydają. Przykładem soli zasadowych mogą być dwa azotany bizmutu: wodan bizmutu ma skład  $Bi(OH)_3$  i może wydać:  $Bi(OH)_2NO_3$ ,  $Bi(OH)(NO_3)_2$  i wreszcie sól obojętną,  $Bi(NO_3)_3$ .—Solami zasadowemi nazywają także związki, wytwarzane przez niektóre sole (obojętne lub nawet kwaśne) z wodanami albo tlenkami metali. Przykładem takich związków może być  $2MgCO_3.Mg(OH)_2$ ,  $CuCO_3.Cu(OH)_2$ ,  $Pb(NO_3)OH.2PbO$ .

Oprócz powyższych sposobów tworzenia się soli, związki te powstają przez połączenie się tlenków kwasowych z tlenkami zasadowemi. Dwutlenek węgla z tlenkiem wapnia wydaje węglan wapnia ( $CO_2 + CaO = CaCO_3$ ). Teoryja dawniejsza przyjmowała nawet ten sposób tworzenia się soli za jedyny możliwy i wtedy nazwę kwasu nadawano związkom tlenowym, dzisiaj tlenkami kwasowemi albo bezwodnikami kwasów nazywanym, a ten sposób nazywania przechował się aż do czasów dzisiejszych w niektórych nazwach: tak np. dwutlenek węgla nierzadko jeszcze bywa zwany kwasem węglanym. Sądzono wówczas, że pomiędzy kwasami a zasadami istnieje najdoskonalwsze przeciwieństwo we wszystkich własnościach i że właśnie dzięki temu przeciwieństwu ciała owe mają szczególną dążność do wzajemnego łączenia się i zacierania nawzajem swych własności. Pogląd ten przypuszczał, że w każdej soli pierwiastki należące do kwasu stanowią osobną i niezależną grupę od pierwiastków należących do zasady, co wyrażano i we wzorach, pisząc oddzielnie grupę kwasową i grupę zasadową. Tak więc wzór np. siarczanu potasu pisano:  $K_2O.SO_3$ , wzór azotanu sodu ( $NaNO_3$ ) musiał przyjmować postać:  $Na_2O.N_2O_5$  i t. d. Sole

kwaśne uważano za związki obojętnych z wodą, zasadowe zaś za związki obojętnych z tlenkiem metalu. Wzory w taki sposób układane nosiły nazwę dualistycznych, ponieważ oddzielały niejako dwie części każdego związku. Rosszerzone do wszystkich związków, wyrażały one wogóle pogląd dualistyczny, którego główną podstawą było przeciwieństwo łączących się ze sobą pierwiastków. Dopiero badania nad zjawiskami podstawienia jednych pierwiastków za drugie, przeprowadzone około połowy bieżącego wieku, wprowadziły do nauki przeciwny dualistycznemu pogląd unitarny na skład związków chemicznych, którego i my trzymamy się w tym wykładzie.

Wszystkie sole są ciałami stałymi i bardzo przeważna ich większość należy do krystaloidów. Własności ich, rzecz prosta, są w najwyższym stopniu rozmaite i zależne od własności kwasów i zasad, lecz wogóle powiedzieć można, że są to związki, w których energija chemiczna pierwiastków została już wyczerpana, skutkiem czego trudno wchodzą, albo nie wchodzą wcale w zjawiska połączenia. Przeciwnie zjawiska zastąpienia i podwójnej wymiany pierwiastków odbywają się z solami nader łatwo. Wreszcie, co do rozkładów, sole są w ogólności związkami dość, a niekiedy bardzo trwałymi, tak, że znaczna ich liczba może się topić, a nawet zamieniać na parę bez rozkładu. Pod wpływem prądu elektrycznego wszystkie sole w stanie stopienia albo rozpuszczenia ulegają rozkładowi, przyczem zawsze metal zbiera się przy odjemnym biegunie stosu. Jeżeli rozkład odbywa się w roztworze wodnym, a metal rozkłada wodę, to na elektrodzie odjemnym zbiera się jego tlenek lub wodan. Grupa kwasowa, zbierająca się przy biegunie dodatnim, zachowuje się stosownie do swego charakteru chemicznego. Jeżeli jest nią jeden tylko pierwiastek (jak w kw. chlorcrowcowodorowych), a działaniu prądu podlega sól stopiona, to pierwiastek ten wydziela się przy elektrodzie dodatnim, jeżeli zaś grupa kwasowa zawiera tlen, to część tego pierwiastku wydziela się w stanie wolnym, reszta tworzy bezwodnik kwasu, a ten ostani, w razie rozkładu w roztworze wodnym, działa na wodę, tworząc kwas. — Te zjawiska, niedość wyjaśnione w świetle poglądów dualistycznych, dały podstawę przypuszczeniu, że siła powinowactwa chemicznego znajduje się w bliskim związku



z elektrycznością, że metale, skutkiem tego, że są elektrodatnie, przyciągają pierwiastki niemetaliczne, odjemnie naelektryzowane, ażeby we wzajemnem połączeniu zobojętnić elektryczności różnoimienne. Metal jednak według tego mniemania ma więcej elektryczności dodatniej, aniżeli ta ilość tlenu, która łącząc się z nim, wytwarza zasadę — stąd część elektryczności dodatniej jest w zasadzie niezobojętniona. Pierwiastek niemetaliczny — przeciwnie — więcej ma elektr. odjemnej, aniżeli ta ilość tlenu, która łącząc się z nim, wydaje kwas — stąd i kwas (bezwodnik) jest naelektryzowany odjemnie. Dlatego kwasy z zasadami łączą się na sole. — Wyrobiona na badaniach soli teoryja powyższa była następnie zastosowana do wszystkich ciał i zjawisk chemicznych i panowała w nauce pod nazwą teoryi elektrochemicznej, aż dopóki studyja nad podstawieniami nie wykazały, że przez zastąpienie krańcowo elektrodatniego pierwiastku, np. wodoru, przez krańcowo elektrodjemny, np. chlor, własności zasadnicze związku nie ulegają żadnej zmianie. Teoryja elektrochemiczna i nicodłączna od niej teoryja dualistyczna były wyrobione i podtrzymywane głównie przez wielkiego chemika szwedzkiego Berzelijusza, chwała zaś wykazania niedostateczności téj teoryi należy głównie do Francuzów Laurenta, Gerharda i Dumasa.

Związki metali z siarką. Wszystkie metale łączą się z siarką równie łatwo, a niektóre łatwiej nawet niż z tlenem. W związkach tych wyraźnie okazuje się analogija pomiędzy siarką a tlenem, ponieważ główne własności tlenków i siarków metalicznych są zupełnie jednakowe. Każdy metal daje tyleż siarków ile tlenków, a oznaczając przez jedną umówioną literę, np. przez Y, tlen i siarkę, możemy pisać wzory ogólne, odnoszące się do związków metalicznych obu tych pierwiastków. Jak tlenki tak i siarki można podzielić na zasadowe, obojętne, wielosiarki (odpowiadające nadtlenkom) i kwasowe. Jak tlenki zasadowe z kwasami tworzą sól i wodę, tak siarki zasadowe z kwasami tworzą takąż samą sól i siarkowodor. Nakoniec przez połączenie siarków zasadowych z kwasowemi tworzą się siarkosole, przedstawiające skład soli tlenowych, w których tylko miejsce tlenu zajmuje siarka. — Przez działanie siarków

na siarkowodór tworzą się siarkowodany, w składzie i własnościach zupełnie analogiczne z wodanami.

Selenki i telurki metali przedstawiają zupełne podobieństwo z siarkami.

Związki metali z azotem, fosforem i arsenem, oraz z węglem krzemem, jakkolwiek istnieją w znacznej liczbie, są jednak mało charakterystyczne i mało zbadane. Fosfor i arsen, a niekiedy także i węgiel, łącząc się z metalami, pospolicie nie zawierają ich metalicznej powierzchowności, tworząc jakgdyby alijaże, których własności nadają im niekiedy ważne znaczenie praktyczne. Takim alijażem np. węgla z żelazem jest stal.

Związki metali z metalami, alijaże. Przy stopieniu jednych metali z drugimi spostrzegamy niewątpliwe oznaki zjawiska chemicznego: wydzielenie ciepła, zmianę objętości, a otrzymany związek ma postać krystaliczną sobie właściwą, punkt topliwości i ciężar właściwy zwykle nieodpowiadające przeciętnej wielkości tych cech części składowych. Alijaż taki jednak nie zawsze ma skład, dający się wyrazić wzorem chemicznym, ponieważ mięsza się zwykle bardzo łatwo z nadmiarem jednej z części składowych. Praktyka nader często korzysta z alijażów, w których nieraz występują własności niespotykane w metalach czystych. Tak np. ani miedź, ani tembardziej cyna w stanie czystym nie nadają się do wyrobów, od których żąda się wielkiej wytrzymałości, alijaże jednak tych metali w różnych stosunkach znane pod nazwą bronzów, już od niepamiętnych czasów słyną, jako doskonale materyjały techniczne.

Osobną grupę alijażów tworzy rtęć, której związki, zawierając niewielką ilość drugiego metalu, są płynne, w miarę zaś zwiększania się ilości owego drugiego metalu stają się ciastowate i nakoniec twarde. Alijaże rtęci nazywamy amalgamatami albo ortęciami i używamy ich niekiedy w rozmaitych celach.

**Klasyfikacja metali.** Opierając się na wszystkich własnościach metali, możemy je podzielić na 12 grup następujących\*):

---

\*) Podział ten jest wprowadzony w znakomych podręcznikach chemii, opracowanych przez pp. Roscoe i Schorlemmera, profesorów kolegium Owena: *Ausführliches Lehrbuch der Chemie*, II tom. Brunświk, 1879 — i *Kurzes Lehrbuch d. Chemie*. Brunświk, 1882, wydanie siódme.



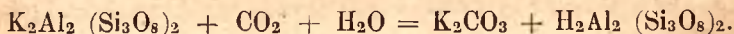
- 1) Potasowce czyli metale alkaliczne: lityn, sod, potas rubid, ces.
- 2) Wapniowce, czyli metale ziem alkalicznych: wapień, stront, baryt.
- 3) Grupa cynkowa: beryl, magnez, cynk, kadm.
- 4) Grupa ołowiana: ołów, tal.
- 5) Grupa srebrna: miedź, srebro, rtęć.
- 6) Metale minerałów cerytowych: skand, itr, lantan, cer, dydym, terb, erb, iterb.
- 7) Grupa glinowa: glin, gal, ind.
- 8) Grupa żelazna: mangan, żelazo, kobalt, nikiel.
- 9) Grupa chromowa: chrom, molibden, wolfram, uran.
- 10) Grupa cynowa: tytan, cyrkon, cyna, tor.
- 11) Grupa antymonowa: wanad, niob, antymon, tantal, bizmut.
- 12) Metale szlachetne: rod, ruten, palad, złoto, platyna, iryd, osm.

Oprócz powyższych istnieją jeszcze w niedawnych czasach odkryte i przeto mało zbadane: decypium, holmium, norwegium, philippium, thulium, yttrium- $\alpha$ , których nie umiemy zaliczyć do żadnej grupy. — Podstawy tej klasyfikacji same przez się będą zrozumiałe przy szczegółowym opisie ważniejszych metali, do którego przechodzimy teraz.

## 1) Potasowce.

Wszystkie tu należące metale są w przyrodzie bardzo rozpowszechnione, lecz w ilościach nierównych, gdy bowiem sod i potas wchodzą do składu najpospolitszych minerałów w znacznej stosunkowo ilości, a związki ich nieraz znajdują się w łonie ziemi w postaci ogromnych pokładów, lityn, a zwłaszcza rubid i ces stanowią tylko nieznaczną przymieszkę w tychże samych minerałach. Minerałami samodzielnymi sodu i potasu są ich związki chlorowe, sylwin, KCl i sól kuchenna, NaCl; azotany dwu tych metali tworzą się przy fermentacji związków organicznych azotowych w obecności odpowiednich zasad; ich siarczany, węglany i niektóre inne sole znajdują się w roztworze

w pewnych wodach mineralnych, rzadziej zaś w stanie stałym. Najpospoliciej wszakże metale te zastępują część wodoru w rozmaitych kwasach wielokrzemiennych, gdy współcześnie reszta owego wodoru jest zastąpiona przez inny jaki metal, bardzo często glin. Tworzące się tym sposobem złożone wielokrzemiany należą do ciał najpospolitszych i zarazem najważniejszych z powodu przeważnego swego udziału w budowie skorupy ziemskiej. Jako przykład podobnych krzemianów przytoczmy feldspat ortoklaz wzoru  $K_2Al_2(Si_3O_8)_2$ , będący najpospoliczą częścią składową granitów, gnejsów, syjenitów i mnóstwa innych skał ogniowych. Feldspat albit na miejscu potasu zawiera sod. — Feldspaty są wprawdzie minerałami bardzo trwałymi i rozkład ich na drodze sztucznej wymaga bardzo silnych czynników chemicznych — w przyrodzie jednak ulegają one przemianom pod wpływem trzech potężnych działaczy: wody, dwutlenku węgla i zmian temperatury, których czynność nieustająca ani na chwilę, przy współdziałaniu czasu dokonywa zupełnego przeistoczenia tych skał. Za przykład tego działania weźmy przemiany ortoklazu:



Ortoklaz zamienia się, przypuścimy tylko na powierzchni, na mieszaninę węglanu potasu i kwaśnego krzemianu glinu. Z mieszaniny tej woda deszczowa wypłókuje węglan potasu i unosi go z sobą. Część tej wody wsiąknie w najdrobniejsze szczelinki, po wypłókanii węglanu potasu pozostałe, a za nadejściem zimnej pory roku, marznąc i powiększając swą objętość, spowodzi spękanie minerału. Powierzchnia spękana jest już przystępniejsza działaniu tychże samych czynników i proces taki, zwany wietrzeniem \*) feldspatu, kiedy już raz się zaczął, trwa bez przerwy; a choć rezultaty jego są na oko nieznaczne, to jednak przy jego powszechności i nieprzerwanem trwaniu, przy obfitości minerałów ze składem podobnym do feldspatów, proces ten jest przyczyną niesłychanie ważnych zmian geologicznych, a z drugiej strony nieustannem źródłem zarówno rospuszczalnych

---

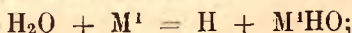
\*) Właściwie wietrzenie, od wiotki, gdyż minerał staje się kruchym i rossypuje się.



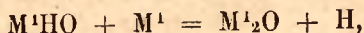
w wodzie związków potasowców, jak i krzemianów glinu, które znowu stanowią to, co nazywamy gliną.

Doprowadzone do stanu rozpuszczalności związki potasowców wsiąkają z wodą w ziemię orną, z której dostają się do roślin, a z niemi i do organizmów zwierzęcych. Dla istot żyjących są one niezbędnym pokarmem i spotykają się we wszystkich ich częściach.

Wszystkie potasowce są metalami jednowartościowemi; ich energia chemiczna jest bardzo wielka, szczególnie zaś łatwo wchozą w związki z tlenem i z chlorowcami. Z powodu skłonności do łączenia się z tlenem działają chemicznie na większą część związków zawierających ten ostatni pierwiastek i zastępująco, co z tlenem było połączone, same ulegają utlenieniu. Zastępowanie podobne odbywa się tak łatwo i ulegają mu związki tak trwałe, że jako ważną cechę można o potasowcach przytoczyć, iż rozkładają wodę przy zwykłej temperaturze. Oznaczając jakikolwiek metal z tej grupy przez  $M^1$ , równanie powyższego zjawiska możemy przedstawić:



podstawieniu zatem, jak widzimy, ulega połowa tylko wodoru w wodzie i wytwarza się  $M^1HO$ , wodan potasowca. Ten wodan może jednak jeszcze dalej ulegać podstawieniu, lecz już w wyższej temperaturze:



a wtedy tworzy się tlenek metalu. — Skutkiem takiego działania na wodę i bezpośredniego łączenia się z tlenem również w zwykłej temp., potasowce nigdy w przyrodzie nie znajdują się w stanie metalicznym. Ich tlenki i wodany są związkami niezmiernie wytrwałymi na wszelkie czynniki rozkładające: w żadnej temp. nie rospadają się one na pierwiastki, tlen z ich składu z największym tylko trudem odjęty być może i dopiero pod wpływem silnego prądu elektrycznego rozkładają się na pierwiastki. Dlatego to wodany potasowców aż do początku bieżącego wieku uchodziły za pierwiastki i były znane pod nazwą alkali.

Najglówniejsze szczegóły o potasowcach zestawiamy w następującej tabliczce:

	Lityn	Sod	Potas	Rubid	Ces
Znak . . . .	Li	Na <sup>(natrium)</sup>	K <sup>(kali)</sup>	Rb	Cs
ciężar atomu .	7	23	39	85	132,5
ciężar właściwy	0,593	0,973	0,875	1,52	?
punkt topliwości	180° C	95° 6 C	62° 5 C	38° 5	około 26°

Wszystkie te metale, oprócz litynu, są miękkie przy zwykłej temp., tak, że można je ugniatać w palcach; mają świetną białą barwę i blask srebra, ale w powietrzu przymioty e zachowują tylko przez krótką chwilę, pokrywając się w okamgnieniu warstwą tlenku; po dłuższym czasie utleniają się całkowicie, a w cienkich kawałkach ogrzewają się prz tem tak silnie, że mogą płomieniem się zapalić. Potasowce otrzymują się przez rozkład elektryczny ich związków (chlorków, cyjanków, wodoranów) stopionych, albo też przez działanie węgla w temp. bardzo wysokięj (około 1200°) na ich węglany. Tworzy się wtedy tlenek węgla, a metal zostaje wydzielony:

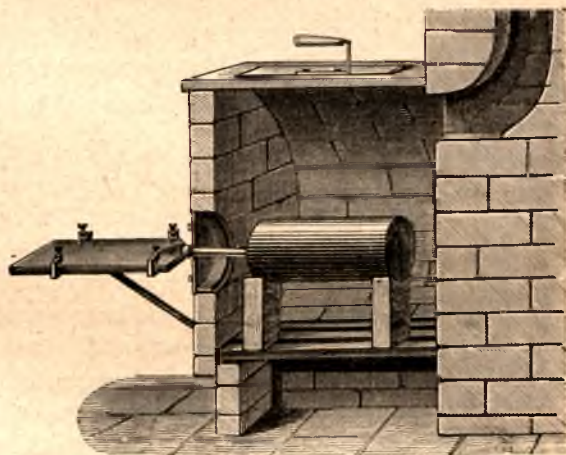
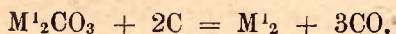


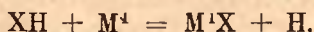
Fig. 24.

Fabrykanci otrzymują tym sposobem, w przyrządzie wyobrażonym na fig. 24, sod, który ma pewne zastosowania praktyczne.



### Związki potasowców z chlorowcami.

Metale alkaliczne zetknięte z chlorowcami, łączą się z niemi bardzo gwałtownie, zapalając się przy zwykłej temperaturze. Tworzące się związki mają wzór ogólny  $M^1X$ , gdzie X oznacza jakikolwiek pierwiastek z grupy chloru. Metale alkaliczne podstawiają się niezmiernie łatwo za wodór w kwasach chlorowcowodornych:



Nakoniec związki te powstają przy działaniu kwasów chlorowcowodornych na tlenki, wodany i węglany potasowców.

Związki potasowców z pierwiastkami z grupy chloru są to doskonałe sole, zupełnie obojętne i rozpuszczalne w wodzie bez zmiany. Krystalizują one w postaci należące do pierwszego szeregu, a głównie w sześciiany. Przy ogrzewaniu topią się i ulatniają bez zmiany. Wszystkie one, o ile się zdaje, znajdują się w przyrodzie w stanie gotowym i w części stanowią materiał naturalny z jednej strony do otrzymywania metali alkalicznych i ich związków, z drugiej zaś — chlorowców. Jako typowe i najważniejsze we względnie praktycznym, opiszemy następujące związki:

**Chlorek sodu, NaCl.** Związek ten pospolicie znany pod nazwą soli kuchennej i wielokrotnie już wspomniany w tym wykładzie, należy do ciał najpospolitszych na ziemi. Ślady jego zawierają się we wszystkich wodach, a woda morska posiada go aż do  $2\frac{1}{2}\%$ ; jeszcze większe nieraz ilości chlorku sodu znajdują się w wodach źródeł i jezior słonych; nakoniec występuje w formie pokładów (właściwie gniazd) jako sól kamienna, tworząc niekiedy nieprzebrane zapasy (przesławne saliny Wieliczki). Chlorek sodu w przyrodzie bywa zwykle zanieczyszczony innymi solami sodowymi, magnezowymi i wapniowymi, oraz ciałami, które go zabarwiają. Krystalizuje w sześciiany a rzadziej w ośmiościany; kiedy kryształki sześciennie wydzielają się przy parowaniu roztworu na gorąco, są wtedy mleczno białe i układają się w schodkowate piramidy o pod-

stawie kwadratowej, wewnątrz puste. Przy parowaniu na zimno wydzielają się kryształy oddzielne przezroczyste. Woda przy zwykłej temp. (około 20° C.) rozpuszcza 36% na wagę soli kuchennej, a ten współczynnik rozpuszczalności mało się zmienia z temperaturą: roztwór nasycony przy swoim punkcie wrzenia (110°) zawiera 40 cz. soli na 100. Chlorek sodu krystalizuje bez wody krystalizacji, jeżeli wydzielenie jego z roztworu odbywa się w cieple zwyczajnem albo wyższem; przy temp. niskich wydzielają się jednak kryształki składu  $\text{NaCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$ , należące do szeregu jednoskośnoosiowego, które już przy  $-10^\circ$  tracą wodę krystalizacji. Przy  $-22^\circ$  roztwór chlorku sodu zamarza, tworząc z wodą t. z. wodan lodowy (kryjohidrat) chlorku sodu składu  $\text{NaCl} + 10 \text{H}_2\text{O}$ . Kryształki bezwodne nie są nigdy zupełnie pozbawione wilgoci, gdyż zatrzymują małą ilość wody między blaszkami; ta woda wydziela się przy ogrzaniu soli do 100°, a wtedy kryształki z trzaskiem rossypują się; zjawisko to nosi nazwę praskania. Naturalne kryształy chlorku sodu mają w sobie czasami uwięzione gazy palne (prawdopodobnie węglowodory), a nawet znany jest kryształ z uwięzioną wewnątrz kroplą nafty. Te dwie ostatnie okoliczności wykazują związek pomiędzy źródłiskami nafty a chlorkiem sodu w przyrodzie. — Chlorek sodu topi się przy 776° i w téjże temp. zaczyna się ulatniać.

Oprócz wydobywania soli kamiennéj z jéj bogatych i dość częstych składowisk w łonie ziemi, materyją tę przygotowują nadto przez odparowywanie naturalnych jéj roztworów. W krajach gorących posługują się przy tem ciepłem słońca; w krajach zimnych roztwory wymrażają dla otrzymania wodanu  $\text{NaCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$ , który wydobyty z roztworu, przy zwykłej temp. wydziela znaczną ilość soli bezwodnéj. Jeszcze inny sposób polega na odparowaniu roztworu naturalnego (solanki) do pewnego stopnia przez rozlewanie go na wielkie powierzchnie, np. na stosy chrustu (tężnie), poczem już może być z korzyścią parowany na ogniu; tak postępują w Ciechocinku. Niekiedy nawet sól kamienną, zamiast wylamywać, rozpuszczają w wodzie i roztwór ten parują; tak postępują w Inowrocławiu, gdzie sól zagłęboko leży, ażeby można było prowadzić roboty górnicze dla jéj wydobywania w stanie stałym: robią więc otwory



świdrowe, tam wprowadzają wodę z pobliskich strumieni, a gdy nasyciła się solą, pompują i poddają parowaniu.

Głównym użytkiem z soli kuchennej jest zastosowanie jej jako przyprawy pokarmów. Zdaje się, że podczas trawienia sól wydaje chlorowodór, który znajduje się stale w soku żołądkowym i w sprawie trawienia bierze ważny udział. Lecz nadto sól ta jest niezmiernie ważnym materiałem przemysłowym, gdyż z niej otrzymują t. z. sodę. Używa się prócz tego w mnóstwie różnych procesów technicznych.

Chlorek potasu,  $KCl$ . Związek ten, we wszystkich względach podobny do chlorku sodu, znajduje się stale obok niego w wodzie morskiej i wogóle w wodach słonych. Ponieważ jednak ilość chlorku potasu jest w porównaniu z solą kuchenną w roztworach tych nieznaczna, przeto przy odparowaniu wody słonej pozostaje on w ostatnich częściach roztworu, z którego już wydzielił się w najznaczniejszej części chlorek sodu, czyli w t. z. ługu pokrystalicznym. Stąd w pokładach soli kamiennej chlorek potasu powinienby się znajdować w poziomach najbliższych powierzchni ziemi, które jednak są często wystawione na nieustanne wymywanie przez wody atmosferyczne i dlatego to nie wszystkie saliny zawierają chlorek potasu. Są znane jednak i takie, a najgłośniejsze pokłady chlorku potasu znajdują się właśnie w zaznaczonych warunkach w Stasfurcie w prowincyi Saskiej i w Kałuszu we wschodniej części Galicyi. W miejscach tych pewna ilość chlorku potasu znajduje się w stanie czystym i nosi mineralogiczną nazwę sylwinu, daleko więciej jednak w postaci związków z innymi solami potasowymi, wapniowymi i magnezowymi, które stanowią minerały karnalit, kainit i inne, zwane wogóle minerałami stasfurckimi.

Chlorek potasu krystalizuje podobnie jak sól kuchenna, lecz kryształy jego nigdy nie bywają całkiem przezroczyste; różni się także nieco mniejszym ciężarem właściwym i tem, że jego współczynnik rozpuszczalności z temperaturą wzrasta. Właściwości chemiczne tego ciała nie różnią go wcale od chlorku sodu, smak nawet ma bardzo zbliżony.

Chlorek potasu jest cennym materiałem pierwotnym do otrzymywania potażu, saletry i wogóle wszystkich związków potasowych.

**Bromek potasu**,  $KBr$ , znajduje się obok chlorku potasu, lecz zawsze w ilości niewielkiej. Wydobywają go z minerałów stasfurekch, z wód stonych i z popiołów pozostających po wypaleniu roślin morskich, w których znajduje się obok bromku sodu i magnezu. Jest on materyjałem do otrzymywania bromu i jego przetworów, używa się w fotografii i medycynie.

**Jodek potasu**,  $KJ$ . Stale towarzyszy dwum poprzednim związkom, lecz w ilościach jeszcze mniejszych. Jest podobny we wszystkich własnościach do bromku i chlorku potasu, lecz od nich lotniejszy, łatwiej rospuszczalny i łatwiej topliwy. Używają go do otrzymywania jodu, w fotografii, w medycynie i w praktyce chemicznej.

### Tlenki potasowców.

Metale alkaliczne łączą się z tlenem, jak już wiemy, bardzo łatwo, a przez takie bezpośrednie połączenie tworzą się dla każdego metalu całe szeregi związków. Typowe między niemi mają wzór ogólny  $M^1_2O$ , lecz znane są i związki  $M^1_2O_2$ ,  $M^1_2O_4$ , a prawdopodobnie jeszcze i inne bardziej złożone. Wszystkie te związki nadzwyczaj łatwo wchodzą w działanie chemiczne z wodą i przyciągają wilgoć z powietrza — tworzą się wtedy wodany wzoru  $M^1HO$ , przyczem w danych razach nadmiar tlenu się wydziela, albo też tworzy się dwutlenek wodoru. Utworzone wodany w dalszym ciągu pochłaniają dwutlenek węgla, przechodząc w węglany. Cały ten szereg przemian odbywa się o tyle szybko, że tlenki potasowców z trudem tylko mogą być otrzymane w stanie czystym. Są one mało znane i zastosowań żadnych mieć nie mogą.

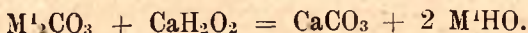
### Związki metali alkalicznych z tlenem i wodorem.

#### Wodany (wodorotlenki) potasowców, czyli alkalijska gryzące.

Wodany tych metali należą do ich najważniejszych związków i wogóle nawet do najważniejszych przetworów chemicznych. Znamy już sposoby tworzenia się tych ciał z metali



przez ich działanie na wodę, oraz z tlenków przez także samo działanie. Pierwszy z tych sposobów używa się tylko wyjątkowo dla otrzymania czystego wodoru sodu, drugi zaś nigdy w praktyce nie bywa stosowany; zwykle wytwarzamy te związki, a mianowicie wodań sodu i wodań potasu zapomocą podwójnego rozkładu ich węglanów (sody i potażu) z wodańem wapnia (wapnem gaszonem), a to na zasadzie równania:



Zamiast wodoru wapnia można użyć odpowiednich związków barytu lub strontu, ponieważ ciała te, chociaż trudno, są jednak rozpuszczalne w wodzie, podczas gdy węglany tych metali zupełnie w wodzie się nie rozpuszczają i opadają z mieszaniny jako osady. W praktyce przygotowują tedy niezbyt stężony roztwór węglanu potasowca i gotują go z wodańem wapnia, dopóki podwójny rozkład nie zostanie doprowadzony do końca, co poznaje się po tem, że roztwór nie burzy się z kwasami (nie wydziela dwutlenku węgla), a następnie sklarowany płyn, zwany ługiem alkalicznym, odparowują do suchości w naczyniach żelaznych lub srebrnych i suchą pozostałość topią.

Wodany metali alkalicznych, są to ciała krystaliczne, białe, twarde, rozpuszczają się bardzo łatwo i obficie w wodzie, przyczem wydziela się znaczna ilość ciepła. Są związkami trwałemi: w wyższej temp. topią się i w bardzo silnem ciepłe mogą być zamienione na parę, niedoświadczając rozkładu. Dopiero ich pary, ogrzane do białości, rospadają się na tlen, metal i wodór. Własności ich są typowo zasadowe czyli alkaliczne: smak mają ługowy i gryzący, czerwony barwnik lakmusu błękitnią, żółtą kurkumę brunatnią, fioletkowy wyciąg gieorginii lub fiołków zielenią; zobojętniają czyli nasycają kwasy, wydając z niemi sole, a dążność do tego jest w nich tak silna, że w razach, gdy pewna materyja nie jest kwasem, lecz tylko zawiera pierwiastki mogące kwas wytworzyć — pod wpływem alkalijskich kwas ten powstaje i z metalem alkalicznym wytwarza sól. Ponieważ prawie wszystkie sole metali alkalicznych są w wodzie rozpuszczalne, przeto alkalijskie kwas rozpuszczają niezliczone mnóstwo materyj, zacierając

rozumie się ich własności. Na tem polega ich działanie nazywane gryzaniem, a które głównie przejawia się przy zetknięciu alkali z tkankami organicznymi. Zresztą działanie rospuszczające, a więc gryzące, wywierają one i na większą część ciał mineralnych, zarówno niemetalicznych, jak i metali, zarówno pierwiastków, jak związków.

Alkali gryzące przyciągają wilgoć z powietrza i rospływają się; pochłaniają również dwutlenek węgla, wytwarzając z nim węglany ( $2 M^1H O + CO_2 = M_2CO_3 + H_2O.$ ) Dlatego to ciał tych używamy w praktyce chemicznej do suszenia pewnych gazów (np. amonijaku) i do wydzielania dwutlenku węgla z mieszanin gazowych.

**Wodan sodu, NaHO, czyli soda gryząca.** Ma c. wł. 2,13, w świeżym stanie składa się z igłowatych błyszczących kryształów, przyciąga wilgoć i rospływa się, płyn zaś po pewnym czasie wysycha, zamieniając się na białą masę, ponieważ pochłania dwutlenek węgla i daje węglan sodu. Sodę gryzącą wyrabiają w fabrykach na wielką skalę, a główne zastosowanie znajduje ona w mydlarstwie. Mydła są to sole kwasów organicznych, wytwarzających się z tłuszczów roślinnych lub zwierzęcych pod działaniem silnych zasad; teoria tworzenia się mydeł będzie uwzględniona przy opisie kwasów organicznych. Soda gryząca ma nadto zastosowanie przy wyrobie pewnych barwników organicznych (np. alizarynowych) i w innych gałęziach przemysłu.

**Wodan potasu, KHO, czyli potaż gryzący.** Własności jego w niczem prawie nie różnią się od własności wodanu sodu. Przyciągając wilgoć i bezwodnik węglany, rospływa się, lecz nie wysycha jak poprzedni, gdyż węglan potasu sam jest ciałem rospływającym się w wilgotnem powietrzu. Ponieważ ciężar atomowy potasu jest wyższy niż sodu, przeto dla dokonania pewnej przemiany chemicznej należy użyć więcej związku potasowego niż sodowego; ponieważ z drugiej strony cena potażu gryzącego jest w handlu wyższa niż sody gryzącej, przeto wodan potasu dla przemysłu jest mniej dogodny od wodanu sodu. W mydlarstwie używają go jednak do przygotowania t. z.



szarych mydeł, a prócz tego ma zastosowanie w chirurgii do wypalania jako t. z. kamień żrący (*lapis causticus*). Zresztą można go używać we wszystkich razach zamiast wodoru sodu.

### Związki metali alkalicznych z siarką.

Metale alkaliczne łączą się z siarką w wielu stosunkach; tworząc związki wzorów  $M^1_2S$ ,  $M^1_2S_2$  . . .  $M^1_2S_5$ , które możemy rozpatrywać, jako produkty zastąpienia wodoru przez te metale w siarkowodorze i w wielosiarkach wodoru. Związki te tworzą się przez łączenie pierwiastków, przez odtlenienie siarczanów zapomocą wodoru lub węgla, przez działanie siarki, siarkowodoru lub siarku węgla na węglany potasowców w wyższej temp. i t. p. Mięszanina wielosiarków potasu nosi nazwę apteczną wątroby siarkowej i używa się jako lek zewnętrzny.

Odpowiednio alkaliom gryzącym, istnieją także siarkowodany potasowców wzoru  $M^1HS$ , które tworzą się przez działanie metali na siarkowodór w wyższej temp., oraz przez działanie siarkowodoru na roztwory wodoranów. Ciała te są również gryzące jak wodany.

### Sole tlenowe potasowców.

**Podchlora potasu**,  $KClO$ , znany tylko w roztworze wodnym pod nazwiskiem wody Javelle. Rostwór ten powstaje przy wprowadzaniu chloru do słabego roztworu wodoru lub węglanu potasu przy zwykłej temp. i używa się do bielenia, ponieważ z łatwością wydziela kw. podchlora (porówn. str. 84).

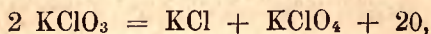
**Podchlora sodu**,  $NaClO$ , w takiż sam sposób otrzymywany i używany w tym samym celu pod nazwą wody Labarraquea, znany również tylko w roztworze wodnym.

**Chloran potasu**,  $KClO_3$ . Powstaje przy działaniu chloru na gorący i stężony roztwór wodoru potasu:



i od wytworzonego współcześnie chlorku potasu łatwo może być oddzielony, jako trudno rozpuszczalny w zimnej wodzie. Fabrycznie otrzymują go przez podwójną wymianę pomiędzy chloraem wapnia a chlorkiem potasu. Chloran potasu krysta-

lizuje się w duże tablice 5 szeregu, bezwodne i przezroczyste. Około 350° rozkłada się, wydzielając naprzód 2 atomy tlenu z 2 cząsteczek i przechodząc w mieszaninę chlorku i nadehloranu potasu:



przy dalszem ogrzewaniu i nadehloran potasu ulega rozkładowi, pozostawiając w końcu czysty chlorek potasu. Na tem polegają utleniające działania chloranu potasu. Pomieszany z ciałami palnymi stanowi mieszaniny bardzo łatwo zapalne, a nawet częstokroć wybuchające przez potarcie, uderzenie lub ogrzanie. Mieszaniny takie są niebezpieczne w użyciu. Wchodzą one do składu zapalek szwedzkich i ogni sztucznych. Chloran potasu pod wpływem rozmaitych kwasów wydziela różne tlenki chloru (porówn. str. 83), za pośrednictwem których może też działać utleniająco i w tych warunkach bywa używany w farbiarstwie. Nakoniec używa się w medycynie, jako popularny środek przeciwko cierpieniom gardła (kali oxychloricum).

**Tijosiarczan (podsiarczan) sodu,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .** Otrzymuje się, gotując wodan sodu z siarką i do roztworu wprowadzając dwutlenek siarki. Krystalizuje w duże słupy z 5 cz.  $\text{H}_2\text{O}$ . Rostwór tej soli zwolna rozkłada się, wydzielając siarkę i przechodząc w siarkon sodu, który dalej utlenia się na siarczan. Wydzielająca się siarka może się łączyć z obecnymi w roztworze metalami i dlatego mieszanina np. jakiegokolwiek związku antymonowego z tijosiarczanem sodu za ogrzaniem wydziela siarek antymonu. Tijosiarczan sodu rozpuszcza w sobie wiele związków srebra, nierozpuszczalnych w wodzie. Dwie te własności pozwalają opisywaną sól stosować w chemii analitycznej i w fotografii.

**Siarczan sodu,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .** Znajduje się gotowy w przyrodzie jako minerał tachydyt i bywa wyrabiany fabrycznie z soli kuchennej i kw. siarczanego. Siarczan sodu jest znany pod nazwiskiem soli Glaubera, a przedstawia się w postaci dużych słupów 5 szeregu, zawierających 10 cząsteczek wody krystalizacyi. Godne uwagi jest jego zachowanie się względem wody, w której najobficiej rozpuszcza się przy 34° ciepła, gdy powyżej i poniżej tej temp. współczynnik jego rozpuszczalności



zmniejsza się. Nienormalne zmniejszanie się rozpuszczalności przy ogrzewaniu objaśniamy przez okoliczność, że w wyższych temp. tworzą się związki siarczanu sodu z inną liczbą cząsteczek wody kryst., które są trudniej rozpuszczalne. Przy  $34^{\circ}$  współczynnik rozp. wynosi dla tej soli 55, a przy  $20^{\circ}$  tylko 19,5, jednakże siarczan sodu należy do ciał bardzo łatwo wydających roztwory przesycone, t. j. roztwór jego nasycony przy  $34^{\circ}$  a następnie ochłodzony do  $20^{\circ}$  nie wydziela kryształów, dopóki zostawiamy go w spokoju. Zamknięty bez powietrza i utrzymywany przy średniej temp. pokojowej nie zmienia się przez czas najdłuższy, lecz jeżeli wrzucimy doń najdrobniejszy kryształek siarczanu sodu, natychmiast następuje wydzielanie kryształów w całej masie tak obfite, że płyn tężeje na ciało krystaliczne; w tejże chwili temp. masy podnosi się do  $34^{\circ}$ . Mikroskopijne kryształki siarczanu sodu mogą znajdować się w postaci pyłu w powietrzu i dlatego to powietrze może wywołać krystalizacją przesyconego roztworu tej soli. — Siarczan sodu jest materiałem do otrzymywania węglanu sodu, a także używa się w medycynie.

**Siarczan potasu**,  $K_2SO_4$ , jest ciałem dość często spotykanem w przyrodzie (Stasfurt, Kałusz, lawy wulkaniczne). W przemyśle otrzymuje się przez działanie kw. siarczanego na chlorek potasu i służy za materiał do fabrykacji węglanu potasu i alunu potasowego. Krystalizuje bez wody i jest dość trudno rozpuszczalny.

**Azotan sodu**,  $NaNO_3$ . Sól ta jest znana pod nazwą saletry chilijskiej, niezupełnie słuszną, gdyż jej pokłady znajdują się głównie w Peru i Boliwii. Stanowi kryształy romboedryczne, zawierające  $2H_2O$  i jest ważnym materiałem technicznym, z którego przygotowują azotan potasu i kwas azotny.

**Azotan potasu**,  $KNO_3$ , pospolicie zwany saletrą. Tworzy się w przyrodzie, kiedy ciała organiczne, azot zawierające, ulegają fermentacji wobec węglanu potasu. Wydzielający się przy tem amonijak zostaje utleniony na kw. azotny, a ten ostatni z potażem wydaje saletrę. Mięszanina saletry potasowej z azotanem wapnia stanowi kryształki, które często widzieć można na tynku zabudowań, mieszczących w sobie składy odpadków zwierzęcych. Tynki te odbite i wylugowane wodą mogą służyć do

otrzymywania saletry, a dawniej urządzano nawet umyślnie sterty śmieci wszelkiego rodzaju, które pomieszane z popiołem, nawozem i odpadkami z rzeźni, polewano wodą i po kilkoletnim ich istnieniu ługowano. W niektórych okolicach saletra wykwita na powierzchni ziemi, to znaczy, że jej roztwór w gruncie się znajdujący, skutkiem włoskowatości dostaje się na powierzchnię i tu krystalizuje. Obecnie saletrę otrzymują z chlorku potasu i azotanu sodu, a sposób ten pozwala ją przygotować w stanie prawie zupełnej czystości. — Saletra w wyższej temp., a szczególnie w obecności materij palnych, łatwo wydziela tlen, ożywiając przez to w wysokim stopniu palenie. Dlatego też mieszanina jej np. z siarką i węglem, znana pod nazwą prochu, spala się nadzwyczaj szybko, wytwarzając ogromną stosunkowo objętość gazów, które nadto ogrzewają się w chwili swego wytworzenia i nabierają przez to nader wielkiej prężności. Prężność tych gazów bywa użytkowana do wyrzucania pocisków z broni palnej, rozrywania skał i murów i t. p. Głównem też zastosowaniem saletry jest wyrób prochu. — Saletra krystalizuje w bezwodne słupy sześcioboczne; rozpuszcza się łatwo w wodzie, a współczynnik jej rozpuszczalności statecznie wzrasta z temperaturą. Smak jej jest chłodzący i używa się w sztuce lekarskiej (kali nitricum) jako środek chłodzący. Zabezpiecza materje organiczne od rozkładu, a przeto bywa także używana do przygotowania konserwów mięsnych.

**Fosforan sodu**,  $\text{HNa}_2\text{PO}_4$  z 12 cz.  $\text{H}_2\text{O}$ , jest najważniejszą ze wszystkich soli, jakie kwasy fosforu wytwarzają z potasowcami. Sól ta znajduje się w rozmaitych płynach organizmu zwierzęcego, otrzymuje się zaś z kw. fosfornego przygotowanego z kości i węglanu sodu. Fosforan sodu używa się niekiedy jako środek lekarski, a w praktyce chemicznej bywa często stosowany jako najpospolitsza rozpuszczalna sól kw. fosfornego.

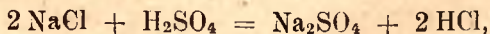
**Czteroberan sodu**,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  z 10 cz.  $\text{H}_2\text{O}$ , nazywany boraksem, stanowi najważniejszy związek boru i przy jego opisie był już wspomniany.

**Węglan sodu**,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$ , czyli soda. Soda jest najważniejszym ze sztucznych przetworów sodowych, a można powiedzieć — i jednym z najważniejszych produktów przemysłowych. W przyrodzie znajduje się ten związek niekiedy jako



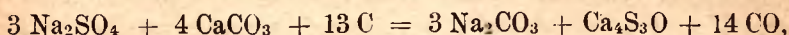
oddzielny minerał, oraz w roztworze w pewnych wodach mineralnych. Popioły roślin morskich (wodorostów) i na brzegu morskim rosnących, zawierają w sobie także węglan sodu i dawniej były głównem źródłem tego produktu. Węglan sodu krystalizuje w wielkie tablice rombowe, przezroczyste, o ile są świeżo wydzielone z roztworu, lecz po krótkim czasie w suchem powietrzu pokrywające się białym proszkiem drobnych kryształków soli z mniejszą ilością wody krystalizacji; stopniowo cały kryształ przechodzi w masę tej drugiej soli ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) i wtedy staje się kruchy i rospada się czyli wietszeje. — Węglan sodu posiada mocny smak alkaliczny i wogóle działanie jego jest podobne do działania wodanu sodu, tylko mniej silne; kwas węglany, od którego ta sól pochodzi, jest typem kwasu słabego, przeciwnie — sod należy do zasad najsilniejszych: dlategogo własności zasadowe nie są całkowicie zobojętnione w tej soli i nawet przy próbie lakmusowej okazuje ona odczyn alkaliczny. Kwas węglany nietylko że jest kwasem słabszym od wielu innych — jest on nadto związkiem bardzo nietrwałym, który w chwili swego powstawania rozkłada się na wodę i gazowy dwutlenek węgla: stąd to węglan sodu i wszystkie wogóle węglany, zetknięte z jakimkolwiek kwasem mocniejszym i trwałszym od węglanego, wydzielają ze wzburzeniem dwutlenek węgla i wodę, a ich zasada wytwarza sól z użytym kwasem. Dla wymienionych przed chwilą przyczyn węglan sodu bywa używany do przygotowywania rozmaitych innych soli sodowych. — Przy wodanie sodu powiedziano już, że ciało to otrzymuje się fabrycznie z węglanu, gdy zaś woda sodu jest główną podstawą jednego z najważniejszych przemysłów — mydlarstwa, przeto fabrykacja tego ciała jest bardzo ożywiona.

Znamy kilka sposobów sztucznego otrzymywania węglanu sodu: z nich najdawniejszy i najgłośniejszy jest sposób Leblanca. Przy jego użyciu węglan sodu otrzymuje się z soli kuchennej, najpospolitszego minerału sodowego. — Postępowanie Leblanca w głównych zarysach polega na przemianie chlorku sodu w siarczan tego metalu zapomocą kw. siarczanego:



przyczem jako produkt uboczny wytwarza się chlorowódór;

siarczan sodu, pomięszany z węglanem wapnia i węglem w wysokiej temp. wydaje węgiel sodu, tlenosiarek wapnia i tlenek węgla:



tlenek węgla spala się i zamienia przeto na  $\text{CO}_2$ , tlenosiarek wapnia (którego skład możemy przedstawić:  $\text{CaO} + 3 \text{CaS}$ ) jest nierospuszczalny w wodzie, tak, że ze stopionej masy woda łąguje tylko węgiel sodu. Szereg przemian przedstawiony w powyższem równaniu dla uproszczenia możemy rozdzielić na dwie fazy, które jednak w rzeczywistości odbywają się współcześnie:



a tworzący się tu siarek wapnia,  $\text{CaS}$ , z tlenkiem wapnia, powstającym przez wypalenie węglanu, wytwarza przytoczony wyżej tlenosiarek wapnia. Metoda Leblanca jest w powszechnem użyciu, jakkolwiek ważną jej niedogodność stanowi to, że drogocenna siarka znajduje się przy końcu operacji w postaci tlenosiarku wapnia, z którego wydobyć ją i napowrót zużyć do fabrykacji kwasu siarczanego jest rzeczą wcale niełatwą; sam zaś tlenosiarek wapnia żadnych zastosowań nie posiada. Pomimo tego produkcja sody zapomocą tego sposobu jest olbrzymia, a miarę jej dawać może to, że w samej Anglii przerabiają rocznie około 600000 tonn (po 1000 kilogr.) chlorku sodu na węgiel.

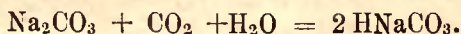
Inna metoda otrzymywania węglanu sodu, upowszechniająca się obecnie coraz bardziej, polega na podwójnej wymianie pomiędzy chlorkiem sodu a kwaśnym węglanem amonu. Do roztworu soli kuchennej wprowadzają gazowy amonijak, poczem pod pewnem ciśnieniem przesycają płyn dwutlenkiem węgla. Tworzy się wtedy łatwo rospuszczalny chlorek amonu i trudno rospuszczalny węgiel kwaśny sodu,  $\text{HNaCO}_3(\text{NaCl} + \text{H}(\text{NH}_4)\text{CO}_3 = (\text{NH}_4)\text{Cl} + \text{HNaCO}_3)$ . Ten ostatni, po oddzieleniu od płynu, zlekka ogrzany, rospada się na węgiel obojętny, dwutlenek węgla i wodę ( $2 \text{HNaCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ). Ponieważ z chlorku amonu łatwo wydzielić amonijak, a dwutlenek



węgla z węglanu kwaśnego również zostaje napowrót zużyty w fabrykacyi, przeto w tym sposobie otrzymania sody nie traci się żadnego cennego produktu.

Nakoniec ważnym produktem naturalnym, z którego może być otrzymywany węglan sodu, jest minerał kryjolit składu  $\text{Al}_2\text{Na}_6\text{Fl}_{12}$ . Przez ogrzewanie z węglanem wapnia daje on fluorek wapnia, dwutlenek węgla i tak zwany glinian sodu ( $\text{Al}_2\text{Na}_6\text{Fl}_{12} + 6\text{CaCO}_3 = 6\text{CaFl}_2 + 6\text{CO}_2 + \text{Na}_6\text{Al}_2\text{O}_6$ ). Glinian sodu rozpuszcza się w wodzie, a roztwór jego pod działaniem dwutlenku węgla daje węglan sodu i wodan glinu ( $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2 = 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_6\text{Al}_2\text{O}_6$ ).

Węglan sodu kwaśny,  $\text{HNaCO}_3$ , zwany dwuwęglanem sodu. Rostwór obojętnego węglanu sodu pochłania dwutlenek węgla, przyczem wydziela się trudniej rozpuszczalny węglan kwaśny na zasadzie równania:



Sól ta przez ogrzewanie z łatwością (już przy  $100^\circ$ ) przechodzi w węglan obojętny, tak dalece, że można z tego korzystać w celu otrzymywania czystego węglanu sodu. Dwuwęglan sodu używa się jako część składowa proszków burzących, oraz do wyrabiania czystego dwutlenku węgla.

Węglan potasu,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , zwany potażem. Zewnętrznie różni się bardzo od węglanu sodu, gdyż stanowi masę białą, niewyraźnie krystaliczną i w oddzielnych kryształach nie może być otrzymany. Przyciąga wilgoć z powietrza i rozplywa się. Rostwór potażu nasycony na gorąco przy stygnięciu wydziela kryształy związku  $\text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , które jednak w powietrzu przyciągają więcej wody, a ogrzane powyżej  $100^\circ$  — przeciwnie łatwo ją tracą. Węglan potasu w smaku i działaniu chemicznem nie różni się od węglanu sodu i ma też same, co i tamten zastosowanie.

Węglan potasu znajduje się w popiołach roślin łądowych i do dziś dnia bywa z tego źródła otrzymywany przez ługowanie a następnie przez odparowywanie ługu. W ten sposób otrzymany jest bardzo nieczysty, ponieważ zawiera w sobie wszelkie związki rozpuszczalne, jakie w popiele się znajdowały.

Znaczne ilości tego ciała otrzymują z innych źródeł, a między innymi z chlorku potasu zapomocą metody Leblanca. Używają potażu do otrzymywania wodoru potasu i innych związków potasowych oraz do fabrykacyi szkła.

**Węglan kwaśny potasu,  $\text{HKCO}_3$ .** Tworzy się, podobnie jak węglan kwaśny sodu, przez działanie wody i dwutlenku węgla na sól obojętną. Krystalizuje w duże kryształy skośnoosiowe i łatwo rozkłada się przez ogrzewanie.

**Krzemiany sodu i potasu.** Ciała te tworzą się przez stopienie dwutlenku krzemu z wodoranami lub węglanami metali. Z powodu swój nielotności kwas krzemny (dwutlenek krzemu) w wysokości temp. rozkłada i sole innych kwasów, np. siarczanego, przeprowadzając je w krzemiany. Ze wszystkich krzemianów tylko ortokrzemiany ( $\text{M}^1_4\text{SiO}_4$ ) i metakrzemiany ( $\text{M}^1_2\text{SiO}_3$ ) potasowców są w wodzie rozpuszczalne i stanowią t. z. szkła wodne czyli rozpuszczalne. Otrzymujemy je w stanie nieczystym, t. j. zawierające nadmiar wodoru lub węglanu i w tym stanie rozpuszczone w wodzie, mają rozliczne zastosowania. Jeżeli ilość krzemu wzrasta, to krzemian staje się nierozpuszczalnym i stanowi wtedy szkło zwykle: Krzemiany o zasadzie pojedynczej (t. j. czysty krzemian np. sodu albo potasu), są albo zbyt łatwo, albo zbyt trudno topliwe i okazują skłonność do krystalizacyi; oprócz tego krzemiany podobne z wolna ulegają działaniu ciał kwaśnych a nawet wody. Szkła z własnościami pożądanymi w technice wyrabiają się przez mieszanie podobnych krzemianów pojedynczych, przyczem jako zasada wchodzi do składu szkła rozmaite inne metale oprócz potasowców, które jednak zawsze stanowią przeważną ilość zasady. Dla otrzymania zwykłego szkła, z którego robią np. szyby, postępują następującym sposobem: W piecu, który może być doprowadzony do bardzo wysokości temp., umieszczają tygle, w których znajduje się mieszanina piasku, węglanu (lub siarczanu) sodu, węglanu potasu (niekiedy wprost popiołu drzewnego) i węglanu wapnia. Po ogrzaniu do jasnej czerwoności mieszanina ta topi się i ze wzburzeniem wydziela dwutlenek węgla (i dwutlenek siarki w razie obecności siarczanu). Skoro wzburzenie minęło a masa jest zupełnie płynna i jednorodna, robotnik nabiera pewną jej ilość na rurkę żelazną z drewnianą oprawą, zwaną



cybuchem, wydyma ustami bańkę, podobnie jak dzieci wydymają bańki z mydlin i, zależnie od kształtu mającego się przygotować wyrobu, albo wciska miękką jeszcze bańkę w formę metalową, albo przez poruszanie w różnych kierunkach nadaje jej kształt butelki, retorty itp., albo wreszcie jeżeli ma być wyrobiona szyba, formuje walec, który następnie zostaje rościęty w podłuż i na stole metalowym wyprostowany. Wielkie szyby zwierciadlane i mnóstwo przedmiotów ozdobnych otrzymują przez odlewanie. Kiedy przedmiot jakimkolwiek sposobem został wyformowany, to musi podlegać jaknajpewniejszemu wystudzeniu. Inaczej szkło staje się kruchem. Ponieważ materyjały, używane do wyrobu szkła, pospolicie zawierają w sobie przymieszki ciał obcych, a szczególnież związków żelaza, przeto wyrobione opisanym sposobem szkło ma zawsze barwę od tych przymieszek zależną. Żelazo daje dwa tlenki zasadowe, z których mniej utlenionemu odpowiada krzemian zielony, a więcej utlenionemu — brunatny. Szkło niższych gatunków (butelkowe) zawsze okazuje jedno lub drugie zabarwienie. Ażeby je znieść, do masy szklanej dodają dwutlenku manganu (braunsztajnu) — ten utlenia żelazo na tlenek brunatno barwiący, podczas gdy nadmiar manganu przechodzi w krzemian fioletowy. Ta barwa jest optycznie dopełniająca względem barwy żelaznej i przez taką kombinacją tworzy się szkło bezbarwne, jakiego używamy do ozdobniejszych wyrobów. Patrząc na kant białej szklanki, pospolicie można dostrzedz zabarwienie blado-fioletowe, które pochodzi stąd, że dodano za wiele braunsztajnu. Różne metale dają krzemiany różnych barw, a korzystając z tego wyrabiają szkła kolorowe. Barwę niebieską dają szkłu związki kobaltu, czerwoną tlenek miedzi, zieloną jej tlenek itd. Nakoniec domieszka krzemianu ołowiu daje szkło topliwe, ciężkie i silnie błyszczące, zwane kryształowem, a domieszka związków cynkowych i cynowych wytwarza szkła nawpół przezroczyste, zwane mlecznemi.

Szkło, jako ciało koloidalne, ze stanu płynnego do stałego przechodzi nieodrazu, lecz stopniowo. Dlatego to, gdy wyrób szklany stygnie, warstwy jego zewnętrzne już przyjęły stan stały, warstwy zaś głębsze są jeszcze płynne. Krzepnąc pod twardą powłoką, te ostatnie warstwy nie mogą ułożyć normal-

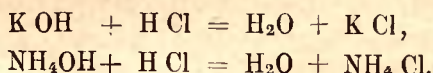
nie swoich cząsteczek; skutkiem czego między niemi wytwarza się pewien rodzaj napięcia. Kiedy następnie warstwa zewnętrzna zostanie usunięta, cząsteczki wewnętrzne odzyskują swobodę i cała ich masa rospada się w okamgnieniu. Wyroby szklane szybko studzone są przeto w najwyższym stopniu kruche, jakkolwiek mogą posiadać znaczną twardość. Wyroby takie niekiedy mogą się opierać silnym uderzeniom młotka, ale dość jest ziarnkiem piasku zrobić na ich powierzchni mikroskopijną ryś, ażeby rostrzaskały się w drobne okruchy. Szkło zwykle przeto starają się studzić jaknajwolniej, ażeby twarwienie jego o ile można w całej masie było równomierne.

### Związki amonowe.

Opisując amonijak, wspominaliśmy o jego własnościach zasadowych, zwracając przytem uwagę, że ciało to przylęca się do kwasów w całości, niewydzielając nic ze swego składu ani też niepowodując wydzielenia czegokolwiek ze składu kwasów. Utworzone w taki sposób związki mają własności soli metalicznych i mianowicie zbliżają się wszystkimi swemi cechami do soli potasowców. W rzeczy samej są one równokształtne z solami metali alkalicznych, rozpuszczalność ich jest podobna, a zachowanie się chemiczne i działanie na organizmy analogiczne w najwyższym stopniu. — Przez pomieszanie amonijaku z chlorowodem otrzymujemy chlorek amonu ( $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ ), przez wprowadzanie tego gazu do kw. siarczanego — siarczan amonu ( $2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ ), przez nasycanie nim kw. ortofosfornego — ortofosforan amonu ( $3 \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = (\text{NH}_4)_3 \text{PO}_4$ ). Z kwasów wielozasadowych i amonijaku możemy także otrzymać związki mające charakter soli kwaśnych, np. siarczan kwaśny amonu,  $\text{H}(\text{NH}_4) \text{SO}_4$ , dwa ortofosforany kwaśne amonu  $\text{H}_2(\text{NH}_4) \text{PO}_4$  i  $\text{H}(\text{NH}_4)_2 \text{PO}_4$  i t. p. We wszystkich tych związkach widzimy powtarzającą się grupę  $\text{NH}_4$ , powstałą jakgdyby z amonijaku i atomu wodoru, który poprzednio należał do kwasu, a jeżeli wzory soli amonowych porównamy z wzorami soli potasowców, to łatwo będzie nam dostrzedz, że grupa  $\text{NH}_4$  ma w nich takie znaczenie, jak w tam-



tych atom metalu alkalicznego. Grupę tę nazwano amonem i utworzono sztuczne pojęcie, zapomocą którego powstawanie soli amonowych objaśniamy, jak następuje: Gdy amonijak,  $\text{NH}_3$ , spotyka się z kwasem, to odejmuje odeń wodór i sam przechodzi w amon,  $\text{NH}_4$ , który natychmiast podstawia się na miejsce odjętego wodoru i wytwarza sól amonową. Dla analogii można przyjąć, że i podczas rospuszczania się amonijaku w wodzie zachodzi zjawisko podobne:  $\text{NH}_3$  z  $\text{H}_2\text{O}$  wydaje  $\text{NH}_4\text{OH}$ , wodan amonu, odpowiadający składem np. wodanowi potasu  $\text{KOH}$ , jak chlorek amonu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  odpowiada chlorkowi potasu  $\text{KCl}$ . Z wodanu amonu i kwasów tworzą się sole amonowe zupełnie tak samo, jak z wodanu potasu i kwasów sole potasowe, t. j. wodór kwasu z hydroksem zasady wytwarza wodę, a reszty łączą się na sól; np.:



Teoryja amonowa zyskuje niezmiernie poparcie w fakcie istnienia t. z. amalgamatu amonu. Jeżeli w roztworze np. chlorku sodu umieścimy pewną ilość rtęci, która zostanie użyta za biegun odjemny stosu, to pod wpływem prądu wydzielili się sod i rospuści w rtęci, tworząc amalgamat sodu; jeżeli doświadczenie powtórzymy w tych samych warunkach z chlorkiem amonu, to otrzymamy masę gąbczastą, lekką, z połyskiem metalicznym, objętością przewyższającą kilkadziesiąt razy użytą ilość rtęci, którą to masę nazywamy amalgamatem amonu. Amalgamat amonu jest nietrwwały i sam przez się rospada się na rtęć, amonijak ( $\text{NH}_3$ ) i wodór — przytem jednak na każdą objętość wydzielającego się amonijaku wypada równa objętość wydzielającego się wodoru. To nam dowodzi, że przy rozkładzie elektrycznym chlorku amonu w obecności rtęci istotnie wytworzyła się grupa  $\text{NH}_4$ , która rospuściła się w rtęci.

Sole amonowe tworzą się w przyrodzie i możemy je uważać za ogniwo pośredniczące między materją nieorganiczną a organiczną w krążeniu azotu. Z azotu atmosferycznego i tlenu pod wpływem wyładowań elektrycznych tworzy się czterotlenek azotu ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ), który z parą wodną wydaje kwasy azotny i azo-

tawy ( $N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$ ); też same wyładowania rozkładają parę wodną na tlen i wodór, a ten ostatni znowu pod wpływem elektryczności i wobec ciał kwaśnych łączy się z azotem na amonijak, który nasyca kwasy i ostatecznie tworzą się azotan i azoton amonu ( $NH_4NO_3$  i  $NH_4NO_2$ ). Obie te sole mogą być wytworzone sztucznie przy zestawieniu warunków, podobnym do opisanego. W atmosferze warunki te istnieją stale i chociaż działanie ich w ograniczonym czasie i niewielkiej przestrzeni jest zaledwie dostrzegalne, to jednak w całej olbrzymiej masie atmosfery tym sposobem powstają ogromne ilości soli amonowych. Woda deszczowa lub śniegowa splókuje te sole z powietrza, sprowadza na ziemię, a badana chemicznie, zawsze okazuje ich obecność w sobie. Z wodą sole amonowe wsiąkają w ziemię i w postaci roztworu zostają wessane przez korzenie roślin. W istocie rośliny czerpią cały swój pokarm azotowy z gruntu, a głównymi związkami, których azot może być przez roślinę przyswojony, są właśnie związki amonowe. Na drodze nieznanych nam bliżej procesów chemicznych związki amonowe w organizmie roślinnym przechodzą w coraz bardziej złożone ciała, zawierające w swym składzie obok azotu, wodoru i tlenu, jeszcze węgiel, a ostatecznym wyrazem komplikacji są ciała białkowe. Zwierzę, karmiące się rośliną, korzysta niejako z jej pracy, znajdując w niej gotowe już związki białkowe, które są najważniejszym materiałem do odbudowy ciała zwierzęcego i które w procesie przemiany materii w organizmie zwierzęcym ulegają coraz większemu uproszczeniu i coraz silniejszemu utlenieniu, aż nakoniec przyjmują postać t. z. karbamidu czyli mocznika,  $COH_4N_2$ , w której-to postaci azot z organizmu zwierzęcego zostaje wydalony. Lecz karbamid łatwo wchodzi w działanie z wodą, a rezultatem tego jest wytworzenie się węglanu amonu ( $COH_4N_2 + 2 H_2O = CO_3(NH_4)_2$ ), a więc wytworzenie się soli amonowej, która znowu może być wysana i przyswajana przez rośliny.

Nakoniec jeszcze jeden sposób tworzenia się soli amonowych polega na działaniu wysokiej temp. na związki organiczne azot zawierające. Wszystkie one, poddane suchej dystalacji, to jest ogrzewaniu bez przystępu powietrza, dają amonijak lub jego sole i ten sposób jest szeroko wyzyskiwany w przemyśle.



Węgiel kamienny zawiera w sobie zawsze związki azotowe, a sucha dystylacja tego materyjału jest prowadzona w celu otrzymania gazu oświetlającego. Przypadkowo przy tem tworzą się związki amonowe, które bywają zbierane i przerabiane daléj w najrozmaitszych kierunkach.

Wspomnimy o następujących solach amonowych:

**Chlorek amonu**,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , zwany sa'mijakiem, skrócone sał amoniacum. Znajduje się czasem w kraterach wulkanów i tworzy się, między innymi sposobami, przy suchéj dystylacji nawozu wielbłądziego. Dawniej był jedynym materyjałem do otrzymywania amonijaku i soli amonowych i przywożono go z Afryki północnéj, gdzie nawóz wielbłądzi jest używany na opał. Jest on ciałem krystalizującym w mikroskopowe sześciiany (jak  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  i t. p.), które układają się w rozmaite formy. W wodzie rospuszcza się łatwo, smak posiada słonawy. Ogrzewany, nietopiąc się, zmienia się w parę, przyczem jednak ulega dysocjacyi na  $\text{HCl}$  i  $\text{NH}_3$ ; kiedy para zostanie ochłodzona, gazy te łączą się napowrót i przeto salmijak może być dystylowany. Używają go przy lutowaniu i pobielaniu metali, ponieważ z ich tlenkami daje lotne chlorki, a przeto powierzchnia metalu zostaje oczyszczona z warstwy tlenku. Ma także pewne użytki lekarskie.

**Siarek amonu**,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , **siarkowodan amonu**,  $\text{NH}_4\text{SH}$  i rozmaite wielosiarki amonu powstają przez działanie amonijaku na siarkowódór i są ciałami ważnemi w praktyce chemicznój jako środki do badań rozbiorowych.

**Siarczan amonu**,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Znajduje się gotowy w przyrodzie, sztucznie zaś bywa otrzymywany jako ważna część składowa sztucznych nawozów rolniczych.

**Azotan amonu**,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Łatwo rospuszcza się w wodzie, zniżając przy tem jéj temp. tak dalece, że bywa używany do sztucznego oziębiania.

**Fosforany amonu** znajdują się w organizmach. Sól  $\text{HNaNH}_4\text{PO}_4$  (t. z sał microcosmicum) jest związkiem, w którego postaci wydziela się fosfór z organizmu zwierzęcego. Bywa ona używana w pracowniach chemicznych.

**Węglany amonu**. Mięszając dwutlenek węgla z amonijakiem, otrzymujemy białą masę składu  $\text{CO.NH}_3.\text{ONH}_4$  (=  $\text{CO}_2 (\text{NH}_3)_2$ )

zwaną karbaminianem amonu. Przez przyłączenie wody ciało to może przejść w węglan obojętny amonu ( $\text{CO}_2 (\text{NH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_3 (\text{NH}_4)_2$ ), lecz sól ta nie jest trwała i łatwo tracąc amonijak przechodzi w węglan kwaśny,  $\text{H}\text{NH}_4\text{CO}_3$ . Mięszanina tego ostatniego z karbaminianem amonu znana jest w praktyce chemicznej pod niewłaściwą nazwą węglanu amonu i ma rozmaite zastosowania.

**Hidroksyljak** czyli **hidroksylamin**,  $\text{NH}_2\text{OH}$ . Jeden atom wodoru w amonijaku może uleść zastąpieniu przez grupę  $\text{OH}$ , a powstający przy tem związek ma własności silnie zasadowe. Hidroksyljak podobnie jak amonijak przyłącza się do kwasów w całości, a sole, które wtedy powstają, są bardzo podobne do amonowych. Sam hidroksyljak dotychczas w stanie czystym nie jest znany, tylko w roztworze wodnym. Sole jego często są ciałami pięknie krystalizującemi. Wszystkie te związki znane są od niedawnego dopiero czasu.

## 2) Wapniowce, czyli metale ziem alkalicznych.

Metale ziem alkalicznych — wapień, stront i baryt — mają w przyrodzie niemniejsze znaczenie od potasowców. Jak tam, tak i tutaj widzimy wielką różnicę pomiędzy pojedynczemi członkami grupy w tem, że wapień występuje w ogromnych ilościach, gdy stront i baryt w nieporównanie {mniejszych. Wszystkie jednak są pospolite. Głównemi formami związków, w których wapniowce znajdują się w przyrodzie, są ich siarczany i węglany.

Wszystkie wapniowce są metalami dwuwartościowemi. W stanie metalicznym otrzymują się jeszcze trudniej, niż metale potasowe, przez rozkład elektryczny swoich chlorków, albo przez działanie sodu na pewne ich związki. Odznaczają się barwą żółtawą; są cięższe od wody; łączą się prawie równie łatwo ze wszystkiemi niemetalami, jak potasowce. Przy zwyczajnej temp. energicznie działają na wodę, podstawiając się za jęj wodór i wytwarzając wodany. Tlenki tych metali (wapno,



stronecyjana i baryta) znane były oddawna pod nazwą ziem alkalicznych i na równi z alkalijskimi uchodziły za pierwiastki.

Najgłówniejsze własności wapniowców zestawiamy w następującej tabliczce:

	Wapień	Stront	Baryt
Znak . . . . .	Ca (calcium)]	{ Sr	Ba
ciężar atomu . . . . .	40	87	137
ciężar właściwy . . . . .	1,57	2,5	—

Punkty topliwości nie zostały oznaczone, wiadomo jednak, że są dość wysokie: wapień i stront topią się w temp. czerwoności, a baryt trudniej od lanego żelaza. Metale te są twardsze od ołowiu, kowalne i ciągliwe.

#### Związki metali ziem alkalicznych z chlorowcami.

Ciała te, będące solami odpowiednich kwasów chlorowcowodorowych, nie mają tak wybitnych między sobą podobieństw, jak związki chlorowców z metalami alkalicznymi. O ważniejszych wspomnimy oddzielnie:

**Fluorek wapnia,  $\text{CaF}_2$ , zwany fluspatem.** Należy do pospolitych minerałów. Krystalizuje w sześciokątnej lub ośmiościennej, niekiedy bardzo dużej i foremnej, odznaczającej się zwykle dwubarwnością, która od fluspatu wzięła nazwę fluorescencji. Fluorek wapnia w wodzie jest nierozpuszczalny. Oblany kwasem siarczanym, wydziela fluorowodór (p. str. 38), na czym opierają się jego zastosowania. Prócz tego używa się w metalurgii dla ułatwienia stapiania pewnych rud metalicznych.

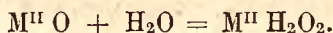
**Chlorek wapnia,  $\text{CaCl}_2$ .** Sól ta, której użyteczność w praktyce chemicznej wielokrotnie już była wspomniana, otrzymuje się przez działanie chlorowodoru na tlenek, wodan a najczęściej węgiel wapnia. Rostwór odparowany wydziela w pewnej chwili kryształki  $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , które ogrzane topią się, tracąc część wody krystalizacji i pozostawiają gębczastą masę składaną  $\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; w tej postaci chlorek wapnia jest najwłaściwszym środkiem do suszenia wielu gazów i płynów, gdyż z powodu porowatości najsilniej pochłania wilgoć. Jeszcze silniej

ogrzany, traci resztkę wody i wreszcie topi się na przezroczysty plyn, który po ostudzeniu krzepnie na białą krystaliczną masę. Chlorek wapnia z 6 cząst. wody, rozpuszczając się, obniża temperaturę tak dalece, że może być użyty do sztucznego oziębiania, przeciwnie — z 2 cz. wody i bezwodny przy rozpuszczaniu się podnosi temperaturę.

**Chlorek barytu, BaCl<sub>2</sub>.** Krystalizuje z 2 H<sub>2</sub>O i jest jednym z najczęściej używanych związków barytowych. Otrzymują go przez działanie chlorowodoru na naturalny węglan barytu.

### Tlenki i wodany wapniowców.

Ponieważ metale ziem alkalicznych są dwuwartościowe, przeto normalne ich tlenki mają skład M<sup>II</sup> O, gdzie M<sup>II</sup> oznacza wapień, stront albo baryt. Ciała tego składu tworzą się bardzo łatwo przez silne ogrzanie (wypalanie) azotanów, węglanów i niektórych innych soli tlenowych wapniowców. Tlenki te są bardzo silnymi zasadami, nieustępującymi prawie tlenkom potasowców i podobnie jak te ostatnie z wodą bardzo łatwo wchodzi w działanie, wytwarzając odpowiednie wodany:



Wodany wapniowców okazują również wiele podobieństwa we własnościach do rzeczywistych alkali, gdyż są ciałami silnie zasadowymi, gryzącymi i tylko z powodu ich mniejszej rozpuszczalności w wodzie wywierają te działania w sposób mniej energiczny. Tak tlenki jak i wodany działają na dwutlenek węgla, wytwarzając węglany.

Tlenek wapnia, CaO, zwany wapnem niepalonem lub niegaszonym. Jest białą albo szarawą masą niekrystaliczną, ziemistą. Należy do niewielkiej liczby ciał, które dotychczas nie zostały stopione. Przyciąga wilgoć i dwutlenek węgla w takim stopniu, że służy za środek do oczyszczania powietrza od tych przymieszek. Oblany wodą zagrzewa się bardzo silnie (do 500°), powiększa znacznie objętość i przechodzi w wodan wapnia, CaH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Tlenek wapnia otrzymują przez ogrzewanie węglanu wapnia (marmuru, kredy, wapiaków) we właściwych piecach, a czyn-



ność ta, wykonywana na wielką skalę, zowie się paleniem wapna.

**Wodan wapnia**,  $\text{CaH}_2\text{O}_2$ , czyli wapno gaszone. Łączenie się tlenku wapnia z wodą nazywają jego gaszeniem albo lasowaniem. Wapno gaszone jest białym proszkiem, lżejszym od tlenku wapnia. W wodzie rospuszcza się, chociaż niełatwo, gdyż jedna część jego wymaga około 720 cz. wody zimnej i, co godna uwagi, prawie dwa razy więcej wody wrzącej. Rostwór wodanu wapnia nazywają wodą wapienną i używają go często w pracowniach chemicznych i w aptekach. Wodan wapnia może także tworzyć z wodą rodzaj emulsji zwaney mlekiem wapiennem, a z małą ilością tego płynu daje ciasto. Ciasto takie, pomieszane z piaskiem, stanowi zaprawę mularską, której zastosowanie daje się objaśnić przez następujące uwagi: Piasek jest dwutlenkiem krzemu, a więc bezwodnikiem kwasowym, zaś wodan wapnia silną zasadą; w mieszaninie tych ciał znajdują się przeto materyjały na utworzenie soli, krzemianu wapnia; sól ta w istocie tworzy się, nieodrazu jednak, podczas mieszania, lecz dopiero zwolna i dlatego zaprawa mularska potrzebuje długiego czasu do stwardnienia, czyli przejścia w krzemian wapnia. W zaprawie mularskiej, skutkiem pochłaniania dwutlenku węgla przez wodan wapnia, wytwarza się także i węglan wapnia, lecz z biegiem czasu, nader powolnie, węglan wapnia zostaje także przeprowadzony w krzemian, a skutkiem tego zaprawa jest tem twardsza im starsza. Jeżeli krzemionka znajduje się w zaprawie w stanie bardzo rozdrobnionym, a szczególnie, jeżeli obok niej znajduje się glinka, zaprawa twardnieje prędzej, a nawet przy pewnym składzie może twardnieć pod wodą. Taką zaprawę nazywamy cementem i zaprawą hydrauliczną.

**Tlenek strontu**,  $\text{SrO}$ , tlenek barytu,  $\text{BaO}$ , oraz wodany tych metali,  $\text{SrH}_2\text{O}_2$  i  $\text{BaH}_2\text{O}_2$ , we wszystkich względach są podobne do odpowiednich związków wapnia. Wodan barytu z wszystkich tych ciał najobficiej rospuszcza się w wodzie, dając roztwór zwany wodą barytową, często używany w pracowniach chemicznych.

Oprócz wymienionych tlenków, wapniowce wydają jeszcze nadtlarki wzoru  $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_2$ . Z tych najlepiej znany jest nadtlarek

barytu,  $BaO_2$ , powstający przy umiarkowanym ogrzewaniu tlenku w atmosferze czystego tlenu albo wprost w powietrzu. Silniej ogrzany nadtlenek ten wydziela połowę swego tlenu i napowrót przechodzi w tlenek,  $BaO$  (porówn. str. 54).

### Sole tlenowe wapniowców.

Podchlaron wapnia,  $Ca O_2 Cl_2$ , podobnie jak podchlarony potasowców znany tylko w roztworze wodnym. Przy działaniu chloru na wodan wapnia wytwarza się mieszanina, złożona z zasadowego podchlaronu i chlorku wapnia:



Mieszanina ta znana jest ze swych licznych zastosowań i nosi niewłaściwą nazwę chlorku wapna, lub nawet poprostu chlorku. Pod działaniem wody zawarty w niej chlorek wapnia przechodzi do roztworu, a podchlaron zasadowy wapnia rozpada się na wodan i podchlaron obojętny:



Stąd roztwór chlorku wapna działa jak wszystkie podchlarony (bieli i dezynfekuje), szczególnie, gdy pod działaniem jakiegoś kw. zostanie z niego wydzielony kw. podchloraawy. Zwykle w tym celu wystarcza dwutlenek węgla obecny w atmosferze, pod którego wpływem wydzielony kw. podchloraawy działa na znajdujące się w bliskości materyje zarazem i swoim chlorem i tlenem (porówn. str. 85).

Chlorek wapna otrzymują fabrycznie wprowadzając chlor gazowy do komór, w których na półkach jest rozłożony cienkimi warstwami wodan wapnia.

Siaraczan wapnia,  $CaSO_4$ . Sól ta tworzy jeden z najpospolitszych minerałów: w stanie bezwodnym przybiera nazwę anhidrytu, a w połączeniu z 2 cz. wody krystalizacyi ( $CaSO_4 + 2H_2O$ ) gipsu. Gips ogrzany traci wodę krystalizacyi i przechodzi w biały proszek soli bezwodnej (gips palony); jeżeli w tym stanie będzie oblany wodą, to przyłącza ją znowu, przyczem zagrzewa się nieco i powiększa objętość; przyłączenie tej wody krystalizacyi



następuje nieodrazu, tak, że w pierwszej chwili gips palony z wodą mięsza się na ciasto, które dopiero po upływie kilku lub kilkunastu minut twardnieje. Dlatego to można owem ciastem napęlnić np. formę, w której, twardniejąc i rozszerzając się, wypełni ono wszelkie jej zagłębienia, oddając jaknajwierniej ich kształty. Na powyższej zasadzie gips używa się do wyrabiania powszechnie znanych odlewów. Jeżeli zamiast wody do utworzenia ciasta gipsowego użyć roztworu siarczanu potasu albo alunu, to w mieszaninie téj powstaje związek siarczanu wapnia z siarczanem potasu, który po stężeniu jest twardszy od zwykłego gipsu i po wygładzeniu przyjmuje piękny połysk. Taki przetwór nazywają stiukiem i używają do naśladowania marmuru, tembardziej, że może być barwiony. — Gips rozpuszcza się, chociaż trudno, w wodzie (1 część w 400 cz.); a ponieważ jest ciałem bardzo rozpowszechnionem, przeto znajduje się bardzo często w wodach i stanowi jedną z przyczyn ich twardości. Jest on także jednym z ciał potrzebnych dla roślin do ich prawidłowego rozwoju.

Siarczan strontu,  $\text{SrSO}_4$ , zwany celestynem i siarczan barytu,  $\text{BaSO}_4$ , zwany spatem ciężkim, są głównymi minerałami tych metali. Ostatni odznacza się swoją prawie absolutną nierozpuszczalnością w wodzie, skutkiem której przy zmieszaniu roztworu jakiegokolwiek rozpuszczalnej soli barytowych z odpowiednią ilością roztworu jakiegobądź siarczanu, cała ilość barytu wydziela się z roztworu w postaci siarczanu. Opierając się na tem, używają rozpuszczalnych soli barytowych do ilościowego oznaczania kw. siarczanego oraz jego soli i odwrotnie.

Azotan strontu,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  i azotan barytu,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , są solami rozpuszczalnymi krystalicznymi. Używają ich w sztuce przyrządzania ogni bengalskich, którym związki strontowe dają barwę czerwoną, a barytowe zieloną.

Fosforany wapnia. Pamiętamy, że ortofosforan obojętny wania,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , stanowi główną część składową popiołu z kości (porówn. str. 131). Tenże związek znajduje się w przyrodzie mineralnej, wchodząc do składu t. z. fosforytów, które znajdują się między innymi i w naszym kraju. Pod wpływem kwasów sól obojętna nierozpuszczalna w wodzie przechodzi w kwaśną,  $\text{HCaPO}_4$ , rozpuszczalną. Fosforyty i popiół z kości używają się

przeto w rolnictwie jako nawóz dostarczający roślinom związków fosforowych, lecz ażeby te ostatnie mogły być przyswajane, muszą pod wpływem kwasów uleść zmianie na sole kwaśne i w tym celu zostają drobno zmielone i pozostawione działaniu dwutlenku węgla atmosferycznego, albo wprost zwilżone kw. siarczanym lub solnym. W ostatnim razie otrzymują nazwę superfosfatów.

Węglan wapnia,  $\text{CaCO}_3$ . Ciało to, co do rozpowszechnienia swego w przyrodzie, z jmuje pierwsze miejsce po krzemionce. Niema ziemi ornój, w której nie znajdowałby się w mniejszej lub większej ilości, niema formacyi osadowej, w której nie tworzyłby cieńszych lub grubszych warstw. Czysty węglan wapnia stanowi sól białą, nierospuszczalną w wodzie, łatwo ulegającą rozkładowi na tlenek wapnia i dwutlenek węgla przy ogrzewaniu. Woda, zawierająca w rospuszczeniu dwutlenek węgla, rospuszcza węglan wapnia, tworząc sól kwaśną; ta jednak nie jest trwała i skoro z roztworu wydziela się dwutlenek węgla (np. przy ogrzewaniu), sól kwaśna napowrót przechodzi w obojętną i osiada z roztworu. Jeżeli wydzielenie dwutlenku węgla odbywa się zwolna, węglan wapnia tworzy kryształę. Postać ich zależy od temperatury, przy której się tworzą — przy zwykłej kryształę są czteroosiowe, około  $90^\circ$  — jednoskośnoosiowe. I w przyrodzie spotykamy te dwie odmiany krystaliczne węglanu wapnia, z nich czteroosiowa zowie się *spatem islandzkim*, skośnoosiowa zaś *aragonitem*. Węglan wapnia tworzy minerały zwane wogóle wapiakami; odróżniają pomiędzy nimi kalcyt, marmur, kredę i w. i.; bardzo często tworzy on mieszaninę izomorficzną z węglanem magnezu, nazywaną *dolomit*, w której stosunek części składowych jest niestały, nakoniec niekrystaliczny węglan wapnia z gliną daje mieszaninę zwaną *marglem*. — Ponieważ woda zawiera w sobie zawsze dwutlenek węgla w roztworze, zatem węglan wapnia w przyrodzie ulega nieustannie rospuszczającemu ję działaniu. W znacznych głębokościach woda nasycę się dwutl. węgla pod większem ciśnieniem, rospuszcza więc znaczną ilość węglanu wapnia, a wychodząc na powierzchnię, traci część gazu i zarazem osadza węglan wapnia w postaci t. z. tufu wapiennego. W pieczarach podziemnych przez powolne wydzielenie się węglanu



wapnia z takich roztworów tworzą się sople i nacieki (stalaktyty i stalagmity). Woda, zawierająca w sobie węglan wapnia (obok węglanu magnezu oraz siarczanów tych metali) nazywa się wodą twardą; ulegając wrzeniu osadza rozpuszczone w sobie węglany, jako t. z. kamień kotłowy. — Zastosowania węglanu wapnia jako materiału budowlanego, rzeźbiarskiego i sztukateryjnego, jako materiału, z którego wypalają wapno, na koniec jako kredy — są niezmiernie ważne i rozmaite.

### 3) Grupa metali magnezowych (magnezowce).

Zeterech tu zaliczonych metali beryl należy do bardzo rzadkich, gdy przeciwnie magnez jest prawie na równi z wapniem pospolity; cynk znajduje się tylko w pewnych ograniczonych miejscowościach, lecz wielkimi masami, a kadm prawie zawsze towarzyszy cynkowi jako mała domieszka w jego rudach i tworzy tylko niewiele samodzielnych minerałów.

Magnezowce są dwuwartościowe podobnie jak metale ziem alkalicznych, różnią się jednak od nich, a tembardziej od potasowców słabszą energiją chemiczną. Ta różnica okazuje się np. w zachowaniu się ich względem wody, której wodór zastępują dopiero w wyższej temp., albo przy współdziałaniu kwasów, oraz w tem, że z tlenem łączą się daleko trudniej. Związki metali magnezowych z chlorowcami po części odступują od charakterów ogólnych związków metali z temi pierwiastkami, ponieważ niektóre z nich rozkładają się przy ogrzewaniu z wodą. Tlenki magnezowców są w wodzie nierozpuszczalne i trudno z nią tworzą wodany; ich siarki są również nierozpuszczalne.

Główne własności tych metali są zebrane w poniższej tabliczce:

	Beryl	magnez	cynk	kadm
Znak . . . . .	Be	Mg	Zn	Cd
ciężar atomu . . .	9	24	65	112
ciężar właściw. . .	—	1,75	6,9	8,6
punkt topliwości . .	—	około 500°	433°	315°

W tej grupie spotykamy się poraz pierwszy z metalami, które z powodu swęj wytrwałości mechanicznej i chemicznej mogą być używane jako materiał techniczny w stanie metalicznym. Mówimy tu naturalnie przedewszystkiem o cynku. Związki tego pierwiastku są prawdziwemi rudami metalicznymi (porów. str. 173), a co do składu swęgo są tlenkiem, siarkiem węglanem lub krzemianem cynku. Rudy cynkowe znajdują się w znacznej obfitości w Królestwie Polskiem w okręgu górniczym zachodnim. Z tych związków metal otrzymuje się zapomocą procesów metalurgicznych, które streścić można w sposób następujący: Jeżeli ruda nie jest tlenkiem, to przedewszystkiem należy ją zamienić na tlenek, co przy węglanie osiąga się wprost działaniem wysokości temperatury, a przy siarku t. z. prażeniem, to jest długotrwałem lecz niezbyt silnem ogrzewaniem w obfitym przystępie powietrza. Tlenek cynku, pomieszany z węglem, oddaje swój tlen w wyższej temp. temu ostatniemu pierwiastkowi i przechodzi w metal. Cynk już przy 1040° wre, może zatem stosunkowo dość łatwo być zamieniony na parę i w hutach cynkowych otrzymywanie metalu jest połączone z jego dystylacją, przez którą oczyszcza się on w znacznym stopniu od rozmaitych trudniej lotnych ciał obcych — żelaza, ołowiu i t. d. — które mu towarzyszą w rudach. — Cynk metaliczny ma białą barwę z odcieniem szaro-niebieskawym, jest wyraźnie krystaliczny i w zwykłej temp. dość kruchy, przy 130° jednak staje się kowalnym i wtedy może być wałcowany na blachy. W powietrzu zwolna pokrywa się warstwą tlenku, która ochrania masę od przystępu tlenu. Stąd blacha cynkowa jest używana np. na pokrywanie dachów. Blacha żelazna powleczone warstwą cynku stanowi t. z. żelazo galwanizowane i również do krycia dachów jest używana. Wreszcie cynk z innemi metalami daje użyteczne alijaże, pomiędzy których wymienimy znany powszechnie mosiądz, będący mieszaniną cynku z miedzią. — Przy dystylacji cynku część metalu zastyga w postaci niezmiernie delikatnego proszku, w którym oprócz metalu znajduje się jego tlenek — proszek ten, zwany pyłkiem cynkowym, ma zastosowania w pracowniach chemicznych, gdyż z powodu nadzwyczajnego rozdrobnienia cynk w tej postaci działa bardzo energicznie.



W hutach cynkowych, przerabiających rudy, które zawierają w sobie związki kadmu, metal ten wydziela się razem z cynkiem, lecz jako lotniejszy (wre przy  $860^{\circ}$ ), podczas dystylacji ulatuje przed cynkiem i może być oddzielnie zebrany. Kadm jest znacznie bielszy od cynku i nie posiada widocznie krystalicznego utkania. Ma on zastosowania, zresztą dość ograniczone, jako część składowa pewnych aliażów nadzwyczaj łatwo topliwych. Tak zwany aliaż Wooda, składający się z 8 cz. ołowiu, 15 cz. bizmutu, 4 cz. cyny i 3 cz. kadmu, topi się przy  $60^{\circ}$ , jakkolwiek z metali, w skład jego wchodzących, najłatwiej topliwa cyna przechodzi w płyn dopiero przy  $235^{\circ}$ .

Wszystkie metale tej grupy silnie ogrzane w przystępie powietrza łączą się z tlenem, wydając świetne zjawisko płomienia. W tym względzie na szczególną uwagę zasługuje magnez, którego światło, rażące wzrok jak światło słoneczne i nadzwyczaj silne, obfituje szczególnie w promienie do fioletowej części widma należące i nadaje się przeto bardzo dobrze do celów fotograficznych. Ze względu na swój płomień magnez bywa otrzymywany fabrycznie przez działanie sodu na chlorek magnezu w wysokiej temperaturze. Magnez jest bardzo podobny do cynku, lecz prędzej utlenia się w powietrzu i na wodę działa już przy  $100^{\circ}$ , szczególnie w obecności  $\text{CO}_2$ .

### Związki metali grupy magnezowej z chlorowcami.

Tworzą się bardzo łatwo przez bezpośrednie połączenie pierwiastków, oraz przez działanie kwasów chlorowcowodorowych na metale, ich tlenki, wodany i węglany. Są to wogóle ciała krystaliczne, lotne, bardzo łatwo rozpuszczalne w wodzie: Związki magnezu z chlorowcami, ogrzewane z wodą, wchodzą w rozkład podwójny, rezultatem którego jest chlorowcowodór i tlenek magnezu ( $\text{MgX}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HX} + \text{MgO}$ ). — Sole te wchodzą w połączenia z chlorkami, bromkami i t. d. potasowców, tworząc z niemi krystaliczne związki.

Chlorek magnezu,  $\text{MgCl}_2$ , z roztworu wodnego krystalizuje z  $6\text{H}_2\text{O}$ . W stanie bezwodnym może być otrzymany przez ogrzewanie swego połączenia z chlorkiem amonu. Znajduje się

w wodzie morskiej, a więc prawie zawsze i w soli kuchennej, której udziela swęj własności wilgotnienia w powietrzu zawierającym parę wodną.

Chlorek cynku,  $ZnCl_2$ . Należy do ciał najsilniej pochłaniających wodę i z tego powodu bywa używany w badaniach chemicznych, a szczególnie w chemii organicznej.

Bromek i jodek kadmu,  $CdBr_2$  i  $CdJ_2$ , używają się w fotografii.

### Tlenki i wodany magnezowców.

Wszystkie metale tęj grupy łączą się z tlenem przy ogrzewaniu, wydając silne światło. Tlenki ich tworzą się nadto bardzo łatwo przez wypalanie wodorów i węglików. Są to związki nielotne i nietopliwe, nierozpuszczalne w wodzie i niełączące się z nią, albo tylko bardzo trudno łączące się z nią na wodany. Tlenek kadmu jest brunatny, inne białe.

Tlenek magnezu,  $MgO$ . Bywa otrzymywany przez ogrzewanie węglika i stąd znany pod nazwą magnezyi palonej. Oblany wodą z wolna przechodzi w woda,  $MgH_2O_2$ , trudno rozpuszczalny w wodzie i nadający jęj za ledwie słabo alkaliczną reakcją. Oba te przetwory są używane w medycynie.

Tlenek cynku,  $ZnO$ . Odznacza się szczególną własnością, że podczas ogrzewania nabywa chwilowo żółtęj barwy, która po ostygnięciu niknie. Jest używany jako biała farba pod nazwiskiem bieli cynkowej.

### Sole tlenowe magnezowców.

Siarczan magnezu,  $MgSO_4$  z  $7H_2O$ . Znajduje się w wielu wodach mineralnych i w morskiej, oraz w połączeniu z innymi solami stanowi niektóre minerały stasfurekie. W medycynie nazywają go solą gorzką i używają w znacznej ilości jako lekarstwa. W fabrykach tkackich używa się do t. z. apretury.

Siarczan cynku,  $ZnSO_4$  z  $7H_2O$ , równokształtny z poprzedzającym i również łatwo wchodzący w połączenia z innymi solami; godne uwagi są związki tych soli z siarczanem potasu,



w których ten ostatni zastępuje miejsce 1 cząsteczki wody krystalizacyi, np.  $\text{ZnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Siarczan cynku bywa używany w medycynie.

Węglan magnezu,  $\text{MgCO}_3$ , pospolity w przyrodzie, w stanie czystym nosi nazwę magnezytu, częściej jednakże stanowi mieszaninę z izomorficznym węglanem wapnia. Wogóle węglan wapnia naturalny zawsze zawiera w sobie mniejszą lub większą domieszkę węglanu magnezu, kiedy zaś ten ostatni stanowi znaczną część mieszaniny, minerał przybiera nazwę dolomitu. Sztucznie tworzy się przez podwójny rozkład między jakakolwiek rozpuszczalną solą magnezową i rozpuszczalnym węglanem, jako biały osad; współcześnie wszakże wydziela się pewna ilość dwutlenku węgla i osad ma skład przedstawiający mieszaninę węglanu z wodanem magnezu, albo też zasadowego węglanu magnezu. Taki osad po wysuszeniu tworzy lekką białą masę, znaną w handlu pod nazwiskiem magnezytu białej.

Krzemiany magnezu bardzo rozmaitego składu należą do nadzwyczaj pospolitych minerałów. Wspomniemy spomiędzy tych soli piankę morską i talk — czyste krzemiany magnezu; azbest czyli amiant — krzemian wapnia i magnezu; serpentyn, augit, blendę rogową — zawierające obok magnezu żelazo, wapień i potasowce; nakoniec znaczna liczba minerałów krzemianych zawiera w sobie różne ilości magnezu jako podrzędną część składową.

#### 4) Grupa ołowiana.

Tu należą dwa tylko metale — ołów i tal, z których pierwszy występuje dosyć często w postaci związków z tlenem, siarką, oraz w postaci soli: węglanu, chlorku, chromianu, molibdenianu i t. d., a niekiedy i w stanie rodzimym. Jest to więc pierwszy spotykany w naszym wykładzie metal, który może znajdować się w przyrodzie jako pierwiastek. Rudy ołowiu znajdują się w wielu miejscach, między innymi i u nas, a sposoby wydobywania z nich metalu w ogólnych zarysach zasadzają się na przeprowadzeniu tych rud w tlenek ołowiu i odtlenienie tego związku. Najpospolitszą rudą ołowianą jest

siarek ołowiu, zwany przez mineralogów galeną albo błyszczem ołowianym. Ten przedewszystkiem musi być wyprażony, przy czem zamienia się częściowo na tlenek a częściowo na siarczan ołowiu; przez dalsze ogrzewanie téj mieszawiny z resztą niezmienionego siarku bez przystępu powietrza, tworzy się ołów metaliczny i dwutlenek siarki ( $2\text{PbS} + 2\text{PbO} + \text{PbSO}_4 = 5\text{Pb} + 3\text{SO}_2$ ). Bardzo często ruda ołowiana zawiera w sobie małą domieszkę srebra, które zostaje wydzielone, jak o tem we właściwem miejscu powiemy. — Ołów jest metalem miękkim, szaro niebieskawym i na świeżej powierzchni silnie błyszczącym, blask jego jednak w powietrzu prędko znika. Ołów jest kowalny i daje się wyklepać w bardzo cienkie blaszki (papier ołowiany), jednakże ciągliwość jego nie jest znaczna, ponieważ drut ołowiany o 2 milimetrach średnicy zrywa się pod obciążeniem 2 kilogramów. — W powietrzu przy temp. zwykłej zwolna pokrywa się szarą matową powłoką, ogrzany powyżej p. t. utlenia się szybko. Czysta woda nie działa na ten metal — jeżeli jednak zawiera w sobie dwutlenek węgla, to tworzy się węglan ołowiu w tych warunkach nieco rozpuszczalny; obecność soli amonowych sprzyja tworzeniu się i rozpuszczaniu węglanu ołowiu, obecność zaś soli wapniowców — przeszkadza. Te stosunki należy mieć na uwadze, używając ołowiu do wyrobu naczyń i rur wodociągowych, ponieważ jego związki rozpuszczalne są dla zdrowia szkodliwe. Kwasy siarczany i solny trudno działają na ołów, przeciwnie kw. azotny rozpuszcza go łatwo. — Zastosowania ołowiu metalicznego są ważne i rozmaite, wchodzi on także do składu różnych aliażów, a i związki jego są ciałami użytecznymi w wielu względach.

Co do talu, to związki jego są bardzo rzadkie w przyrodzie i występują tylko jako mała przymieszka w rudach siarkowych niektórych metali.

Tal jest bardzo podobny do ołowiu:

	Ołów	tal
Znak . . . .	Pb (plumbum)	Tl
ciężar atomu .	206,4	203,6
ciężar właściwy	11,3	11,8
punkt topliwości	334	290



Wartościowość tych metali jest zmienna: ołów najczęściej bywa dwuwartościowy i wtedy związki jego okazują pewne podobieństwo do związków wapniowców; znamy jednak wypadki, w których działa on jako pierwiasek czterowartościowy. Tal jest jednowartościowym i wtedy przypomina własnościami swych związków potasowce, albo też jest on trójwartościowym. Trudna rozpuszczalność związków tych metali z chlorowcami, jakoteż nierozpuszczalność w wodzie, alkalijach i kwasach ich związków z siarką zbliża je do metali grupy miedzianej. Szczegółowiej rozpatrzmy tylko związki ołowiu.

**Chlorek, bromek i jodek ołowiu**,  $PbCl_2$ ,  $PbBr_2$  i  $PbJ_2$ , w wodzie zimnej bardzo trudno rozpuszczalne, tworzą się przez rozkład podwójny w mieszaninie jakiegobądź rozpuszczalnej soli ołowianej z chlorkiem, bromkiem lub jodkiem potasowca. Przy wrznięciu woda rozpuszcza znaczniejsze ilości tych soli, a roztwór stygnąc wydziela ich kryształy. Jodek ołowiu odznacza się piękną barwą złocistą, chlorek i bromek są białe.

**Tlenek ołowiu**,  $PbO$ . Tworzy się przez ogrzewanie ołowiu w przystępie powietrza i stanowi różowo-żółty krystaliczny proszek lub stopioną masę; nazywają go glejta i masykotem. Glejta rozpuszcza się w gorących tłuszczach i tworzy z niemi mydła (plaster ołowiany); oleje tłuste przegotowane z glejta nabywają własności szybkiego wysychania, skutkiem czego używa się ona do przygotowania farb olejnych i pokostów.

**Minia**,  $Pb_3O_4$ , tworzy się przez ogrzewanie glejty do punktu jej topliwości w przystępie powietrza i stanowi pięknie czerwony proszek niekrystaliczny. Używają jej w malarstwie, oraz zamiast glejty do wysuszania olejów. Należy ją uważać za związek tlenku ołowiu z dwutlenkiem tego metalu.

**Dwutlenek (nadtlenek) ołowiu**,  $PbO_2$ . Związek ten pozostaje po traktowaniu minii słabym kw. azotnym. Ponieważ skład minii można przedstawić przez wzór  $2PbO + PbO_2$ , przeto przy działaniu kwasu tlenek ołowiu daje sól a dwutlenek jako nierozpuszczalny pozostaje. — Dwutlenek ołowiu jest beskształtnem ciałem brunatnej barwy, przy ogrzaniu sam przez się oraz z kwasami wydziela tlen i przechodzi w tlenek ołowiu — z kw. solnym przeto wydziela chlor. Używają go do fabrykacyi zapalek, jako materyjału dostarczającego tlenu.

Wszystkie tlenki ołowiu mają ważne zastosowanie w szklarstwie, ponieważ łatwo wydają krzemiany ołowiu topliwe, ciężkie i błyszczące.

**Wodan ołowiu**,  $Pb_2O_2H_2$ , jest białym ciałem nieco rospuszczalnym w wodzie — roztwór ma reakcją alkaliczną.

**Siarek ołowiu**,  $PbS$ . W naturze spotykany jako najwyczejniejsza ruda ołowiana w postaci minerału ciężkiego, barwy zbliżonej do ołowiu, z połyskiem metalicznym. Wszystkie związki ołowiu roszczadają siarkowodór, przyczem tworzy się tenże sam siarek jako osad ciemno-brunatny, prawie czarny, nierospuszczalny w wodzie, alkalijsach i roscieńczonych kwasach.

**Siarczan ołowiu**,  $PbSO_4$ . Sól biała nierospuszczalna w wodzie i otrzymywana przeto zapomocą podwójnego roszczadu z roszczawów rospuszczalnych soli ołowianych i rospuszczalnych siarczanów albo wprost kwasu siarczanego.

**Azotan ołowiu**,  $Pb(NO_3)_2$ , tworzy się przez działanie kw. azotnego na metal i jest solą białą, krystaliczną, rospuszczalną w wodzie a nierospuszczalną w bezwodnym kw. azotnym.

**Węglan ołowiu**,  $PbCO_3$ , ze składem wyrażonym przez wzór znajduje się w przyrodzie, tworząc białą rudę ołowianą. Sztucznie otrzymany czyto przez osadzenie z roszczawu soli ołowianej zapomocą jakiego rospuszczalnego węglanu, czy też przez działanie dwutlenku węgla na pewne sole ołowiane, pochodzące od kw. organicznych, np. na octan ołowiu w roszczawie, przedstawia skład inny, a mianowicie jest zasadowym węglanem ołowiu. W tym ostatnim razie otrzymuje nazwę bieli ołowianej (Bleiwess) i służy za zwykłą białą farbę olejną.

## 5) Grupa miedziana.

Metale miedź, rtęć i srebro, które tę grupę stanowią, należą do ciał niezbyt obfitych w przyrodzie. Wprawdzie minimalne ślady związków miedzi były wykrywane w organizmach, a srebra — w wodzie morskiej, lecz w znaczniejszych ilościach ciała te spotykamy w niewielu tylko miejscach. Wszystkie trzy te metale, względnie biorąc, występują dość często w stanie rodzimym, a co do rud, to najczęściej są one połączeniami



siarkowemi (piryty miedziane, siarek rtęci czyli cynober, siarek srebra), częstokroć zawierającemi w sobie arsen i antymon; rudami miedzianemi są nadto jój tlenki i węglany zasadowe, a rudami srebra — jego związki z chlorowcami. We własnościach fizycznych i sposobach otrzymywania z rud metale tój grupy różnią się między sobą nader znacznie i dlatego opisujemy każdy z nich oddzielnie w tych względach.

**Miedź.** Jedyne metal z barwą czerwoną, bardzo kowalny i ciągliwy, wytrzymałość posiada tak znaczną, że drut na 2 mm. gruby zrywa się dopiero przy obciążeniu 140-ma kilogramami; twardość miedzi jest nieco mniejsza od żelaza i tem mniejsza im metal czystszy. Miedź należy do najlepszych przewodników ciepła i elektryczności. — Metal ten dobywają z tlenków albo węglanów wprost przez wytapianie ich z węglem. Trudniejszym zadaniem jest wytopienie miedzi z rud siarkowych, w którym to wypadku rudę naprzód poddają prażeniu w celu zamiany siarku na tlenek, a gdy zamiana ta w części już nastąpiła, topią mieszaninę tlenku i siarku, przyczem wytwarza się dwutlenek siarki i miedź ( $2\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{S} = 4\text{Cu} + \text{SO}_2$ ). Nakońiec, kiedy ruda siarkowa miedzi zawiera w sobie żelazo, co jest wypadkiem najczęstszym, ten ostatni metal musi być przeprowadzony w tlenek przez prażenie, a tlenek żelaza musi być usunięty przez dodanie materyj, które z nim tworzą łatwo topliwe szkło czyli żużel. Materyje dodawane w tym celu bywają rozmaite, zależnie od natury złoża, to jest skały towarzyszącej rudzie: gdy to ostatnie jest krzemionkowe, dodaje się materyi zasadowej (np. wapna), gdy zasadowe — piasku. W każdym razie operacyja prażenia i wytapiania rud miedzianych powtarza się kilkakrotnie, ponieważ siarka z trudnością oddziela się od metalu. — Miedź rodzima znajduje się w znacznych pokładach w Stanach Zjednoczonych A. P., rudy jój są bardzo obfite w Syberyi i na Uralu, u nas w niewielkich ilościach występują w górach kieleckich.

**Rtęć.** Jedyne metal płynny przy zwykłej temperaturze. Poniżej  $-39^\circ$  krzepnie na masę krystaliczną dość znacznie kowalną i miękką. Rtęć spotykamy w stanie rodzimym wkroploną w cynober oraz w skały bitumiczne, częściej jednak występuje siarek tego metalu, zwany cynobrem; otrzymanie rtęci

z tego ostatniego  $\bar{x}$  polega na ogrzewaniu go w przystępie powietrza, przyczem siarka zostaje spalona a metal zamienia się na parę, która się skrapla w stosownych zbiornikach. Rtęć i jej rudy znajdują się w Ameryce północnej i południowej, w Hiszpanii, Węgrzech i Krainie.

**Srebro.** Metal najbielszy ze wszystkich i najświetniejszy połysk  $\bar{x}$  przyjmujący po wypolerowaniu. Względem ciepła i elektryczności zachowuje się jako najlepszy znany przewodnik. Twardość srebra jest niewielka, ciągliwość i kowalność bardzo znaczna, gdyż co do pierwszój z tych własności ustępuje tylko platynie, co do drugiej — złotu. 1 gram srebra, to jest sześciarek, którego krawędzi mają około  $4\frac{1}{2}$  milimetra, daje się wyciągnąć w drut długi na 2600 metrów (przeszło  $2\frac{1}{2}$  wiorsty). Srebro wykute w najcieńsze możliwie blaszki (srebro malarskie) przepuszcza światło niebieskie. Stopione srebro posiada własność rospuszczania w sobie tlenu, który podczas zastygania wydziela. Z powodu swój miękkości srebro nigdy nie bywa używane na wyroby w stanie czystym, lecz zawsze z dodatkiem miedzi; ilość tego metalu jest ustosunkowana przez prawo w każdym państwie, a ilość czystego srebra zawartego w aliażu, wyrażona w jednostkach wagi, nazywa się próbą. U nas obecnie bezwzględnie czyste srebro zowie się srebrem 96 próby, co znaczy, że w funcie rosyjskim zawieła 96 złotych srebra; metal więc np. 84 próby zawiera w funcie 12 złotych miedzi a resztę srebra i t. p. — Srebro rodzime znajduje się w wielu miejscach: tak np. w południowej Peruwii, gdzie znajdowano masy do 8 centnarów ważące; oprócz tego w Ameryce, w Syberyi i w wielu krajach Europy spotykamy rudy srebrne, z których najważniejsze są związkami z siarką, chlorem, bromem i jodem; nakoniec znamy naturalne amalgamaty srebra. Częstość siarek ołowiu zawiera w sobie małą domięszkę siarku srebra: tak było np. w rudach Olkuskich. Jeżeli ilość srebra w rudzie ołowianej wynosi choćby tylko 0,0001, to już oddzielanie tego metalu jest uważane za korzystne. — Otrzymywanie srebra z rudy odbywa się głównie zapomocą dwu procesów, z których jeden nazywają amalgamacją, a drugi kupelacją. Amalgamacją polega na tem, że rudę mielią przedewszystkiem na proszek, a następnie mięszają z solą kuchenną



i siarczanem miedzi; w mieszaninie tworzy się (z jakiegokolwiek związku srebra lub z czystego metalu) chlorek srebra, który pod działaniem dodanej rtęci, wytwarza chlorek rtęci i wydziela srebro metaliczne, rospuszczające się w nadmiarze rtęci. Tak utworzony amalgamat srebra wypalają we właściwych piecach, przyczem rtęć się ulatnia. Kupelacja stosuje się głównie do srebronośnej rudy ołowianej. Z rudy tej naprzód otrzymują ołów metaliczny, a następnie, korzystając z tej okoliczności, że aliaże srebra z ołowiem, przy pewnym stosunku tych metali, są łatwiej topliwe od czystego ołowiu, otrzymany metal przetapiają, zbierając oddzielnie część trudniej zastygającą, którą z kolei znowu poddają takiemuż postępowaniu. Skoro tym sposobem ołów zostanie wzbogacony w srebro tak dalece, że zawiera go do 1%, przystępują do właściwej kupelacji. Czynność ta polega na utlenianiu aliażu, przy którym naturalnie utlenia się tylko ołów. Tworzący się tlenek ołowiu (glejta), w części zostaje zlana, a w części wsiąka w trzon pieca ubity z popiołu kostnego i stanowiący właśnie t. z. kupelę.

Metale grupy miedzianej we własnościach chemicznych odznaczają się wielkiem podobieństwem pomiędzy sobą, które jednak występuje na jaw dopiero przy uwzględnieniu ich szczególnego sposobu tworzenia związków. Miedź i rtęć wydają po dwa szeregi związków, z których pierwszy odpowiada jakgdyby jednowartościowym, drugi zaś dwuwartościowym metalom. Tak np. miedź z chlorem wydaje chlorek ( $\text{CuCl}$  a właściwie  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ) i chlornik ( $\text{CuCl}_2$ ), rtęć z tymże pierwiastkiem również daje dwa związki — chlorek ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) i chlornik ( $\text{HgCl}_2$ ). W chlorkach więc metale te są pozornie jednowartościowe, a w chlornikach dwuwartościowe, a to samo stosuje się i do ich związków ze wszystkimi innymi pierwiastkami. Srebro z chlorem daje tylko jeden związek (oznaczony przez  $\text{AgCl}$ , lecz któremu może właściwiej byłoby przypisywać wzór  $\text{Ag}_2\text{Cl}_2$ ), we wszystkich własnościach podobny do chlorków miedzi i rtęci, lecz zupełnie różny od chlorników tych metali i podobnie zachowuje się w związkach z innymi pierwiastkami.

Własności chemiczne metali tej grupy ulegają pewnemu stopniowaniu: Najwięcej energii w łączeniu się okazuje miedź

i wydaje związki najtrwalsze, najmniejszą energiją odznacza się srebro, którego związki wydzielają metal nie tylko pod wpływem ciepła, lecz zwykle nawet już pod wpływem światła. Główne własności tych metali są następujące:

	Miedź	srebro	rtęć
Znak . . .	Cu (cuprum)	Ag (argentum)	Hg (hydrargyrum)
ciężar atomowy	63	107,6	200
cięż. właściwy	8,9	10,5	13,6
punkt topliw.	1100°	+ 1040°	— 39°

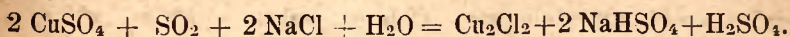
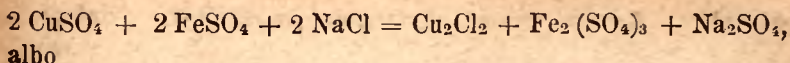
Wszystkie metale grupy miedzianej zarówno jak i wielka liczba ich związków należą do ciał ważnych w rozmaitych gałęziach techniki.

### Związki metali grupy miedzianej z chlorowcami.

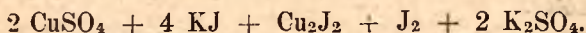
Metale tu należące łączą się bezpośrednio z chlorowcami: iedźm w cienkich blaszkach lub drutach zapala się w chlorze przy zwykłej temp., rtęć przy ogrzaniu, srebro również łączy się bezpośrednio z chlorem; tak samo zachowują się te metale względem bromu i jodu. Związki miedzi, rtęci i srebra, odpowiadające wzorowi  $M^{II}X_2$ , gdzie  $M^{II}$  oznacza metal a X chlorowec, są to ciała trudno rozpuszczalne lub wcale nierozpuszczalne w wodzie i które przeto powstają drogą podwójnej wymiany przy mieszanii odpowiednich roztworów. Związki miedzi i rtęci, odpowiadające wzorowi  $M^{II}X_2$ , są łatwiej rozpuszczalne od poprzednich; dla srebra związki  $AgX_2$  nie są znane.

Chlorek, bromek i jodek miedzi,  $Cu_2Cl_2$ ,  $Cu_2Br_2$  i  $Cu_2J_2$ , ciała nierozpuszczalne w wodzie, krystaliczne, białe, pod wpływem światła (szczególniej chlorek) zmieniające barwę na szarofioletową. Związki te powstają przy zmieszaniu rozpuszczalnych zw. miedzi z rozpuszczalnymi chlorkami i t. d. jako białe osady. Ponieważ miedź jednowartościowa wytwarza niewielką tylko liczbę związków rozpuszczalnych w wodzie, przeto biorą zwykle związek miedzi dwuwartościowej, np. siarczanu miedzi  $CuSO_4$ , mieszają go z jakimkolwiek ciałem odtleniającem, np. siarczanem żelaza,  $FeSO_4$ , chlorkiem cyny  $SnCl_2$ , albo dwutlenkiem siarki,  $SO_2$  i do mieszaniny dodają roztworu chlorku, bromku i t. p. Przemiana odbywa się według równania:





Ponieważ jod z miedzią daje tylko jeden związek  $\text{Cu}_2\text{J}_2$ , przeto roztwór jodku potasu w jakimkolwiek roztworze miedzianym wytwarza osad tego związku, przytem jednak, jeżeli był użyty roztwór miedzi dwuwartościowej, połowa jodu wydziela się w stanie wolnym:



Opisywane] związki łączą się łatwo z wodą i tlenem; tak np. chlorek miedzi w stanie wilgotnym pochłania tlen, przechodząc w związek  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ , zwany oksychlorkiem miedzi ( $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ ). Łączą się też one i z amonijakiem.

Chlornik miedzi,  $\text{CuCl}_2$ . Mięszanina tego związku z chlorkiem tworzy się przy spalaniu miedzi metalicznej w atmosferze chloru. Kw. solny na miedź działa bardzo słabo i tylko przy ogrzewaniu, lecz tlennik miedzi łatwo rozpuszcza się w tym kwasie, dając roztwór chlorniku. Z roztworu związek krystalizuje z  $2 \text{H}_2\text{O}$  w piękne szmaragdowe słupy lub igły; w wyższej temp. traci wodę, przyjmując żółtą barwę. Rostwór w kw. solnym, ogrzewany z miedzią, daje chlorek miedzi.

Chlorek srebra,  $\text{AgCl}$  (właściwie  $\text{Ag}_2\text{Cl}_2$ ). Znajduje się niekiedy w przyrodzie jako t. z. srebro rogowe, stanowiąc masy ciemno zabarwione, miękkie. Sztucznie wytwarza się przy ogrzewaniu srebra w chlorze, oraz przez rozkład podwójny między roztworem soli srebra i kwasem solnym lub jakimkolwiek rozpuszczalnym chlorkiem. Opada on wtedy w postaci białego osadu, przypominającego powierzchownością twaróg. Jest nierozpuszczalny w wodzie i prawie nierozpuszczalny w płynach kwaśnych, rozpuszczalny zaś w amonijaku i w roztworach niektórych soli, szczególnież tijosiarczanu sodu,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Z roztworów takich krystalizuje się w układzie równoosiowym. Światło wywiera silne działanie na chlorek srebra, gdyż biała jego barwa pod wpływem tego czynnika szybko przechodzi w szarofioletową, brunatną, a nakoniec czarną. Przy działaniu światła na chlorek srebra wydziela się bardzo niewielka tylko

ilość chloru. Z części widma słonecznego najsilniejsze działanie wywiera fioletowa i poza nią leżąca, dla oka niewidzialna część ultrafioletowa. Chlorek srebra w stanie wilgotnym zetknięty z rozmaitemi metalami, np. żelazem, cynkiem, oddaje im swój chlor, wydzielając srebro metaliczne.

Bromek srebra,  $\text{AgBr}$  (albo  $\text{Ag}_2\text{Br}_2$ ) i jodek srebra ( $\text{AgJ}$  albo  $\text{Ag}_2\text{J}_2$ ). We wszystkich względach podobne do chlorku, różnią się tem tylko, że bromek trudniej, a jodek jeszcze trudniej rozpuszcza się w amonijaku, oraz że bromek jest żółtawy, a jodek wyraźnie żółty.

Chlorek, bromek i jodek srebra, z powodu zachowania się swego pod wpływem światła, są materyjalną podstawą sztuki fotograficznej. Na płytę szklaną, pokrytą cieniutką warstwą tych związków, rzuca się zapomocą soczewki obraz fotografowanego przedmiotu. Miejsca jasno zabarwione na przedmiocie odbijają tyle światła, że na ich obrazie w warstwie związków srebrnych następuje poczernienie. Takim sposobem na płycie fotograficznej tworzy się obraz odwrotny czyli ujemny w tem znaczeniu, że miejsca w rzeczywistości na przedmiocie jasne tu występują jako cienie i odwrotnie. Chlorek (bromek i jodek) srebra zmieniony przez wpływ światła, traci zdolność rozpuszczania się w tiosianku sodu, jeżeli zatem obraz otrzymany na płycie fotograficznej obmyjemy roztworem tiosianku sodu, to części niezmienione rozpuszczają się a pozostaną tylko cienie (odpowiadające jasnym częściom przedmiotu), jako pola nieprzezroczyste. Tym sposobem powstaje tak zwana przez fotografów negatywa, z której można już bardzo łatwo przygotować nieograniczoną liczbę pozytywów, czyli obrazów z takim samym porządkiem światła i cieni jak na przedmiocie. Dość jest w tym celu napoić papier chlorkiem srebra, przyłożyć go do negatywy i wystawić przez czas pewien na działanie światła. Miejsca przezroczyste negatywy przepuszczają światło i pod nimi na pozytywie tworzą się pola ciemne. Jeżeli nakoniec pozytyw obmyjemy roztworem tiosianku sodu, to fotografia zostanie utrwalona przez usunięcie z papieru części chlorku srebra niezmienionj pod cieniami negatywy.

Chlorek rtęci,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , zwany kalomelem. Nierozpuszczalny nietylko w wodzie i słabych kwasach, lecz i w amonijaku,



z którym zresztą wydaje złożone związki. Osadza się z roztwo-  
rów jednowartościowej rtęci, albo też bywa otrzymywany przez  
ogrzewanie chlorniku rtęci,  $HgCl_2$ , z rtęcią metaliczną. W wy-  
sokiej temp. przechodzi w parę, której gęstość dowodzi, iż jest  
ona mieszaniną pary chlorniku z parą rtęci. Kalomel należy  
do środków często używanych w medycynie.

**Chlornik rtęci,  $HgCl_2$ , zwany sublimatem gryzącym.** Tworzy  
się przy spalaniu rtęci w chlorze, oraz przy ogrzewaniu siar-  
czanu rtęci,  $HgSO_4$ , z solą kuchenną. Krystalizuje w piękne  
slupy rombowe, jest rozpuszczalny w wodzie i lotny bez zmiany.  
Należy do najsilniejszych trucizn, bywa jednak używany w sztuce  
lekarskiej.

**Jodnik rtęci,  $HgJ_2$ ,** odznacza się wspaniałą czerwoną bar-  
wą, która przy ogrzaniu przechodzi w żółtą. Zwolna stygnąc,  
zatrzymuje barwę żółtą, lecz jeżeli zostanie potarty czem twar-  
dem, czerwienieje nanowo.

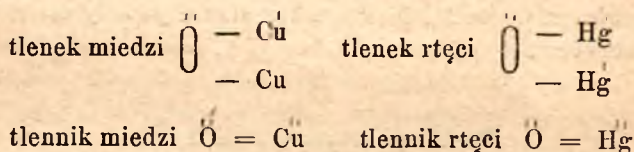
### Tlenki metali grupy miedzianej.

Metale tej grupy względem tlenu zachowują się rozmaicie :  
miedź w stanie rozdrobnienia już w zwykłej temp. łączy się  
z tlenem, a przy ogrzewaniu wydaje związki  $Cu_2O$  i  $CuO$ ; rtęć  
wchodzi w związek z tlenem ( $HgO$ ) tylko w pobliżu swego  
punktu wrzenia, t. j. około  $360^\circ$ ; srebro w żadnej temp. bezpo-  
średnio z tlenem się nie łączy. W zależności od tego i trwa-  
łość tlenków jest rozmaita: tlenki miedzi są wytrzymałe na  
działanie ciepła, tlenki rtęci rozkładają się około  $400^\circ$ , a tlenki  
srebra — w jeszcze niższej temperaturze. Skład tych związków  
wyraża się wzorami:

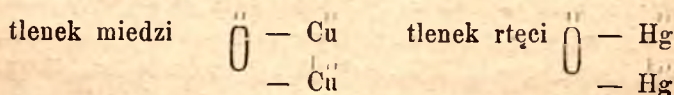
$Cu_4O$ , podtlenek miedzi	$Ag_4O$ , podtlenek srebra	—
$Cu_2O$ , tlenek miedzi	$Ag_2O$ , tlenek srebra	$Hg_2O$ , tlenek rtęci
$CuO$ , tlenik miedzi	—	$HgO$ , tlenik rtęci
—	$Ag_2O_2$ , nadtlenek srebra	—
$CuO_2$ , nadtlenek miedzi	—	—

Oznaczone nazwami tlenków i tleników są związki zasa-  
dowe, z których każdy odpowiada oddzielnemu szeregowi soli.

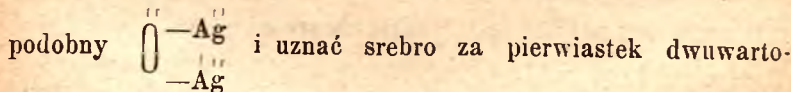
Srebro nie posiada tlenniku i dlatego znamy tylko jeden szereg soli srebrnych, lecz co do miedzi i rtęci, to metale te tworzą po dwa np. azotany, siarczany i t. p. Fakt istnienia dwojakich soli dla miedzi i rtęci, a jak później przekonamy się i dla wielu innych metali, bywa objaśniany rozmaicie. Przedewszystkiem możnaby mniemać, że wartościowość tych metali jest zmienna, że więc w tlenkach występują one jako jednowartościowe, w tlenkach zaś jako dwuwartościowe. Przypuszczenie zmiennej wartościowości bywa często brane za podstawę poglądów na skład różnych związków niemetalicznych i jest przyjmowane przez wielu uczonych. Stosując je do wypadku, który nas obecnie zajmuje, wyrazilibyśmy wzory tlenków i tlenków rtęci i miedzi w sposób następujący:



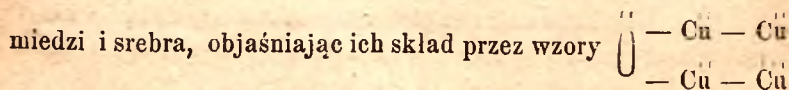
Lecz możliwy jest jeszcze i inny sposób objaśnienia, opierający się na przypuszczeniu, że w tlenkach atomy miedzi i rtęci łączą się pomiędzy sobą połową swego powinowactwa, a drugą połowę nasycają tlenem; wzory tych tlenków w ostatnim przypuszczeniu mogą być przedstawione:



a dla analogii tlenkowi srebra możnaby także przypisać wzór



ściowy. Za tym ostatnim poglądem przemawia pomiędzy innymi i ta okoliczność, że możemy go rozszerzyć i do innych tlenków metali grupy miedzianej, zwłaszcza zaś do podtlenków





i  $\int \begin{array}{c} \text{--- Ag}'' \text{--- Ag}'' \\ \text{--- Ag} \text{--- Ag} \end{array}$ , podczas gdy w świetle pierwszego poglądu

musielibyśmy przypuścić, że w podtlenkach tlen jest cztero-wartościowy.

**Tlenek miedzi**,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , bywa spotykany jako minerał i stanowi doskonałą rudę miedzianą. Sztucznie otrzymuje się z odpowiadających mu soli, z których roztworów opada w postaci czerwonego proszku za dodaniem roztworów alkali gryzących. Właściwie tworzy się tu wodan tlenku miedzi, który jednak bardzo łatwo przechodzi w tlenek.

**Tlenek miedzi**,  $\text{CuO}$ , również spotykany w przyrodzie. Tworzy się przy ogrzewaniu miedzi metalicznej, przyczem w warstwach przylegających do samego metalu, jest pomieszany z tlenkiem, oraz przy ogrzewaniu wodanu, węglanu, azotanu i innych związków miedzi. Stanowi czarne ciało, które łatwo oddaje swój tlen wodorowi, węglowi i rozmaitym innym materjom w wyższej temperaturze, skutkiem czego używa się do utleniania.

**Tlenek rtęci**,  $\text{HgO}$ , jest czerwonym ciałem, powstającym przy ogrzewaniu metalu w powietrzu i przy działaniu ciepła na rozmaite sole rtęciowe. Silniej ogrzany rospada się na swoje pierwiastki (p. str. 53). Ma zastosowanie w medycynie.

### Związki metali grupy miedzianej z siarką.

Związki te, których wzory odpowiadają wzorom związków tlenowych, są wszystkie nierozpuszczalne w wodzie, alkaliach i kwasach. Tworzą się przeto drogą wzajemnej wymiany z roztworów soli tych metali, pomieszanych z roztworami siarków alkali. Wszystkie sole tych metali rozkładają nadto siarkowodor, tworząc z jego siarką związek metalu, współcześnie zaś wodór siarkowodoru podstawia się za metal w soli, odtwarzając kwas. Siarki metali gr. miedzianej znajdują się w ziemi i stanowią najpospolitsze rudy. W tem znaczeniu znane są piryty (siarki) miedziane, siarek srebra,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , cynober (siarek rtęci,  $\text{HgS}$ ). Ostatni bywa także przygotowywany sztucznie

w postaci mialkiego proszku — posiada wtedy piękny kolor czerwony i używa się jako farba.

### Sole tlenowe metali grupy miedzianej.

Jak już wiemy, miedź i rtęć tworzą po dwa tlenki zasadowe. Tlenek miedzi jest zasadą bardzo słabą, trudno wchodzącą w działanie z kwasami i której odpowiadające sole są nietrwałe. Przeciwnie tlennik miedzi na kwasy działa energicznie, a powstające sole są związkami trwałymi. Dla rtęci sole tlenku są prawie równie trwałe, jak tlenniku.

Siarczan miedzi,  $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ . Sól pięknej barwy szafirowej krystalizująca w duże tablice do 5-go szeregu należące. Tworzy się przez działanie kw. siarczanego na miedź (trudno i tylko przy ogrzewaniu), na tlennik, wodan, węglan miedzi, oraz przy utlenianiu siarku miedzi. Tą drogą powstaje w przyrodzie i znajduje się czasami w wodach. W wodzie rospuszcza się dość obficie. Cztery cząsteczki wody krystalizacji traci przy  $100^\circ$ , piątą zaś dopiero przy  $230^\circ$ , przechodząc przytem w białą materyją, chciwie łączącą się z wodą. Rostwór siarczanu miedzi pod działaniem prądu, wydziela metal na biegunie odjemnym. Zależnie od siły prądu temperatury i innych okoliczności osadzona miedź ma albo postać osadu mało spojnego, albo oddzielnych kryształów, albo wreszcie zbitęj masy. W tym ostatnim wypadku powtarza z całą ścisłością kształt elektrodu odjemnego — jeżeli więc za elektrod użyjemy jakiegokolwiek modelu, to otrzymamy jego wierną kopiją. Na zasadzie powyższego rozkład elektryczny rospuszczalnych soli miedzianych jest podstawą postępowania zwanego galwanoplastyką. Siarczan miedzi, oprócz ważnego zastosowania w galwanoplastyce, używa się jeszcze do otrzymywania związków miedzi nierozpuszczalnych w wodzie (np. arsenijonu, który pod nazwą zieleni Scheelego używa się jako farba); roztworem jego napawają drzewo budulcowe i ziarna przeznaczone do siewu, dla zabezpieczenia ich od owadów szkodników; ma także zastosowania lekarskie. — Rostwór siarczanu miedzi i wogóle jakiegokolwiek soli miedzianej łatwo ulega zastąpieniu przez inne metale: tak



np. żelazo i cynk strącają miedź metaliczną z tych roztworów a natomiast tworzą się sole żelaza lub cynku. Nakoniec siarczan miedzi i prawie wszystkie związki tego metalu rospuszczają się w amonijaku, tworząc roztwory ciemno-błękitnej bardzo pięknej barwy, w których znajdują się związki złożone, sole o podwójnej zasadzie — miedzianej i amonowej. W wyższej temp. związki te tracą pewną ilość amonijaku i przechodzą wtedy w sole, o składzie odpowiadającym solom amonowym, w których dwa atomy wodoru są zastąpione przez atom miedzi. Przykładem takich związków może być siarczan kuproamou,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ .

Azotan srebra,  $\text{AgNO}_3$ . Jest to jeden z najpospolicij znanych związków srebra i ma utartą w praktyce nazwę kamienia piekielnego. Tworzy się przez rospuszczenie metalu w kwasie azotnym i krystalizuje w piękne tablice rombów, niezawierające wody. Najczęściej spotykamy go w postaci pręcików, otrzymanych przez wlanie stopionej soli w odpowiednie formy. Azotan srebra łatwo rospuszcza się w wodzie. Związki organiczne, szczególnie przy współdziałaniu światła, rozkładają go łatwo, przyczem wydzielony tlen spala materiją organiczną, a wydzielone srebro pokrywa jej resztę warstwą ciemno-brunatną, prawie czarnej barwy. Na tem działaniu opiera się użycie kamienia piekielnego w chirurgii. W daleko większych ilościach używają azotanu srebra w fotografii, oraz w galwanoplastyce do posrebrzania.

Węglan miedzi. W przyrodzie spotykamy dwa minerały, mające skład zasadowych węglanów miedzi, to jest malachit i lazuryt. Sztucznie otrzymuje się związek o składzie malachitu,  $\text{CuCO}_3 + \text{CuO}_2\text{H}_2$ , przez zmieszanie roztworu soli miedzianej z węglanem potasu lub sodu. Ma on kolor jasno zielony i bywa używany za farbę. Węglanu obojętnego nie znamy.

## 6) Metale grupy cerowej.

Tu zaliczamy kilka metali znajdujących się w niezmiernie rzadkich minerałach: gadolinicie, cerycie, ortycie itd. Są to metale: skand, lantan, cer, dydym, itr, terb, erb i iterb, dotychczas po

większej części mało zbadane. Oprócz pewnych związków ceru, używanych niekiedy w medycynie, ciała te nie mają żadnego znaczenia praktycznego, gdy zaś teoretyczna ich znajomość w obecnej chwili jest dopiero przedmiotem badań, pominiemy je w naszym wykładzie zupełnem milczeniem.

## 7) Metale grupy glinowej.

O ile główny przedstawiciel tej grupy, glin, należy do najważniejszych i najszerszej rozpowszechnionych składników skorupy ziemskiej, o tyle z drugiej strony dwa pozostałe metale tej grupy, gal i ind, są ciałami, w które przyroda najskąpiej jest uposażona. Glin znajduje się niekiedy w postaci tlenku i wodoru, czasami w postaci soli kw. siarczanego i fosforowego, najczęściej wszakże w postaci krzemianów, których skład i stopień czystości zmieniają się w nader obszernych granicach. Krzemiany glinu czyste rzadko kiedy są minerałami pierwotnymi, zwykle bowiem skład tych ostatnich odpowiada kwasom wielokrzemowym, których wodór w części został zastąpiony przez glin, a w części przez inne metale. Jeden z najpospolitszych takich krzemianów glinu, pochodzi od kwasu  $H_4Si_3O_8$ , w którego dwu cząsteczkach 6 at. wodoru zostaje zastąpione przez 2 at. glinu ( $Al^{IV}_2$ ), pozostałe zaś 2 at. wodoru przez potas: wzór jego będzie więc  $Al_2K_2(Si_3O_8)_2$ . Mineral tego składu nosi nazwę feldspatu ortoklazu i zmieszany z kwarcem i mika stanowi granity i mnóstwo innych skał. Ortoklaz, zamknięty w rurce szklanej z dwutlenkiem węgla i wodą i poddany długiemu ogrzewaniu do  $150^\circ$ , ulega znacznej zmianie: potas z dwutlenkiem węgla i tlenem wody daje węglan potasu łatwo rozpuszczalny, miejsce zaś potasu w składzie mineralu zajmuje wodór z wody, tworząc czysty kwaśny krzemian glinu,  $Al_2H_2(Si_3O_8)_2$ . Takie samo działanie odbywa się, chociaż w innych warunkach, przy nieustannym wpływie dwutlenku węgla i wody zawartych w atmosferze na skały feldspatowe, a jego rezultatem jest ze strony chemicznej tworzenie się rozpuszczalnego związku potasowego i czystego krzemianu glinu, z mechanicznej zaś — skruszenie czyli zwietszenie skały (po-



równ. str. 188). Jeżeli feldspat nie zawierał w sobie żadnych innych metali oprócz glinu i potasu (lub sodu), to powstający przez jego zwięszczenie krzemian jest zupełnie czysty i biały, a wtedy nazywamy go kaolinem lub gliną porcelanową. Jeżeli, jak to daleko częściej się zdarza, oprócz tych metali w składzie feldspatu było obecne żelazo, powstający przez zwięszczenie krzemian glinu jest zanieczyszczony krzemianem żelaza, przyjmuje mniej lub więcej ciemne zabarwienie i stanowi różne gatunki glin pospolitych. Rzecz widoczna, że skały, w których oprócz feldspatu znajduje się kwarc, przy więszczeniu dają mieszaniny krzemianów glinu z okruciami kwarcu. — Oprócz feldspatów istnieje jeszcze mnóstwo innych minerałów glinowych: tak, korundy składają się z tlenku glinu, dyjaspor i boksyt są wodanami tego metalu, turkus wschodni i wawelit jego fosforanami, granaty są to krzemiany glinu, zawierające magnez i inne metale, kryjolit jest fluorkiem glinu i sodu, nakoniec siarczany glinu i potasu czyli t. zw. alun, także nierzadko występuje w przyrodzie. Godnem jest jednak uwagi, że pomimo tak znakomitego rozpowszechnienia związków glinu, nie są one pochłaniane przez rośliny, oprócz tylko małej liczby roślin skrytokwiatowych.

Glin metaliczny otrzymuje się działaniem sodu metalicznego na parę chlorku glinu. Jest to metal prawie tak biały jak srebro i, wypolerowany, przyjmuje silny połysk; twardość jego dochodzi twardości kutego żelaza; uderzony wydaje silny dźwięk; daje się wyciągać w cienkie druty i walcować w delikatne blaszki. C. wł. glinu lanego = 2,56, walcowanego = 2,67; punkt topliwości leży około 700°. W powietrzu glin czysty utrzymuje się bez zmiany, na wodę działa, chociaż bardzo słabo, przy 100°, alkalijska gryząca rozpuszczają go bardzo łatwo, wydzielając wodór, z kwasów — azotny nie działa wcale, siarczany trudno, solny — bardzo energicznie. Glin stopiony albo w postaci cienkich blaszek lub drutów ogrzany w tlenie, szybko łączy się z nim i nawet może się zapalać. Również ze zjawiskiem płomienia wchodzi w związek z chlorem.

CieŜar atomowy glinu wynosi 27, znak jest Al (aluminium); atom jego jest czterowartościowy, lecz we wszystkich związkach spotykamy dwa atomy glinu połączone  $\frac{1}{2}$  swego

powinowactwa i tworzące przeto grupę sześciowartościową  $Al^{IV}_2$ .

Pomimo cennych własności glinu (barwa, wytrzymałość, c. wł., niezmiennosc w powietrzu) i olbrzymiego rozpowszechnienia w przyrodzie, metal ten ma dotychczas bardzo niewielkie znaczenie przemysłowe z powodu trudności otrzymywania go na większą skalę.

### Związki glinu.

Chlorek glinu,  $Al_2Cl_6$ . Bywa otrzymywany przez działanie suchego chloru na ogrzaną mieszaninę tlenku glinu z węglem i stanowi ciało krystaliczne łatwo lotne; w wodzie rozpuszcza się z silnem ogrzaniem, a przy parowaniu roztworu w części rozkłada. Tworzy związek z wodą krystalizacji  $Al_2Cl_6 + 12 H_2O$ , który przy ogrzewaniu wydziela chlorowodór i pozostawia tlenek glinu. Chlorek glinu daje także związki z chlorkami potasowców i z wieloma innymi ciałami złożonymi.

Tlenek glinu,  $Al_2O_3$ . W postaci krystalicznej spotykany niekiedy w przyrodzie, tworzy drogie kamienie, ze względu na barwę, od małych przymieszek ciał obcych pochodzącą, odróżniane jako rubin, szmaragd, szafir, topaz i t. d. z epitetem „wschodni“; bezbarwny zowie się korundem. Wszystkie te drogie kamienie mogą być otrzymane sztucznie rozmaitemi sposobami, z których na uwagę zasługuje ogrzewanie beskształtnego tlenku glinu z tlenkiem ołowiu. Dodając do mieszaniny w małych ilościach związków różnych barwiących metali, możemy przygotować sztuczne klejnoty w niczem nieróżniące się od naturalnych. — Drobnokrystaliczny tlenek glinu stanowi t. zw. szmirgiel, nazywany z powodu swjej twardości do polerowania. — Tlenek glinu powstaje sztucznie przez ogrzewanie wodoru i przedstawia się jako beskształtna masa, tem trudniej działająca na kwasy i alkalia, im silniej przy otrzymywaniu była ogrzana. Unikając wysokiej temp. możemy wytworzyć tlenek glinu łatwo rozpuszczalny w kwasach i alkaliach.

Wodany glinu. Normalny związek glinu z hydroksylami ma skład  $Al_2O_3 \cdot H_2O$  i powstaje przy zmieszaniu roztworu soli glino-



wój z odpowiednią ilością wodanu alkalicznego. Taki wodań, zwany glinką galaretowatą, jest masą białą, przeświecającą, która podczas wysychania zmniejsza bardzo znacznie swą objętość; rospuszcza się on w kwasach, dając sole o zasadzie glinowej, rospuszcza również i w wodanach alkalicznych, dając sole, w których glin znajduje się w grupie kwasowej. Skład normalnego wodań przy ogrzewaniu łatwo ulega zmianie skutkiem straty wody, przyczem powstają związki  $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_4$  i  $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ ; nakoniec, gdy ostatnia cząsteczka wody ujdzie w temp. około  $500^\circ$ , pozostaje  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . — Jeżeli roztwór soli glinowej, z którego wydzielamy wodań glinu, był zmieszany z pewnymi ciałami barwiącymi, to osiadający wodań glinu zostaje zabarwiony, a płyn nad osadem jest bezkolorowy. Tak zachowuje się wodań glinu szczególnież względem barwników organicznych, a kolorowe osady, nierospuszczalne w wodzie i pod jej wpływem niezienne, nazywają się lakami farbierskimi. Chcąc np. ubarwić tkaninę tak zwanym krapem, to jest wyciągiem marzany, musimy koniecznie barwnik ten otrzymać w stanie, w którymby z tkaniny nie mógł być wymyty przez wodę — otóż w tym celu tkaninę napawamy wodańem glinu, a następnie zanurzamy w roztworze krapu. Zwykle wodań glinu zostaje wytworzony wprost już w samych włóknach tkaniny w taki sposób, że tę ostatnią zanurza się w roztworze soli glinowej a potem w roztworze wodańu alkalicznego. Ponieważ glin jest metalem słabo zasadowym, przeto sole jego ze słabymi kwasami, np. z kw. octowym, wydzielają bardzo łatwo wodań już pod działaniem bardzo słabych czynników, między innymi parą wodną. Rzecz prosta, że można to postępowanie zastosować do wzorzystego barwienia, wytwarzając rysunek wodańem glinu i zanurzając w roztworze barwniku — wtedy bowiem laka utworzy się tylko na miejscach pokrytych wodańem glinu, gdy z innych barwa łatwo może być usunięta przez wypłókanie w wodzie. Z powodu takich własności związki glinowe mają ważne zastosowanie w farbierstwie i znane są w tym przemyśle pod nazwą łączników (mordant, Beize). — W taki sam sposób zachowuje się wodań glinu, wydzielając się z płynów mętnych: zabiera męty, które z nim razem opadają na dno. Na tej zasadzie ałun (siarczan glinu i potasu) bywa używany do klarowania mętnej wody.

Siarczan glinu,  $\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3$  z  $18 \text{H}_2\text{O}$ , otrzymuje się fabrycznie przez działanie kw. siarczanego na słabo wyżarzoną glinę porcelanową albo na glinę galaretowatą, wydzieloną z kryjolitu przy otrzymywaniu zeń sody, jeżeli zaś nie idzie o zupełną czystość — z boksytu, zawierającego zawsze w sobie żelazo. Siarczan glinu krystalizuje w drobne blaszki, zwykle jednak przygotowują go w postaci masy krystalicznej, podobnej z wejścia do cukru. Używają go w farbierstwie.

**Ałuny.** Siarczan glinu łączy się z siarczanami potasowców i wielu innych metali (jednowartościowych) na związki ogólnego wzoru  $\text{Al}_2\text{M}'_2 (\text{SO}_4)_4$ , które wszystkie krystalizują się z 24 cząsteczkami  $\text{H}_2\text{O}$  w postaci należące do pierwszego szeregu, zwykle w ośmiościany lub sześciany. Wiele metali, których wartościowość jest taka sama jak glinu ( $\text{M}^{\text{IV}}_2$ ), więc ind, gal, a także mangan, chrom, żelazo i inne, mogą zastępować glin w tych wszystkich związkach, tak, że najogólniejszy wzór dla ałunów przyjmuje kształt  $\text{M}^{\text{IV}}_2 \text{M}'_2 (\text{SO}_4)_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$ . Takim sposobem liczba mogących istnieć ałunów jest bardzo znaczna, a wszystkie one są między sobą izomorficzne. Jest to najpiękniejszy i najlepiej znany przykład izomorfizmu. — Ze wszystkich ałunów najważniejszy jest  $\text{Al}_2\text{K}_2 (\text{SO}_4)_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$ , ałun glinowo-potasowy, który znajduje się niekiedy gotowy w przyrodzie, sztucznie zaś bywa otrzymywany przez zmieszanie roztworów siarczanu glinu i siarczanu potasu, albo też na wielką skalę z t. z. łupków ałunowych. Łupki te są gliną, zmieszaną z materjami smolistemi i z pirydami — podczas wietszenia albo prażenia wytwarza się w nich siarczan glinu, który przez ługowanie roztworem siarczanu potasu przechodzi w ałun. Ałun glinowo-potasowy, pospolicie wprost ałunem zwany, skutkiem łatwości, z jaką krystalizuje w duże ośmiościany lub sześciany, daje się doskonale oczyścić i jest przeto najczęściej używanym rospuszczalnym związkiem glinu. Używają go w farbierstwie, papiernictwie, białoskórnictwie, a nawet po pozabawieniu wody krystalizacyi przez ogrzewanie — w medycynie.

**Ultramaryna.** Rzadki minerał, znany oddawna pod nazwiskiem lapis lazuli, był niegdyś niezmiernie ceniony jako najpiękniejsza farba niebieska. Dopiero w pierwszej połowie bieżącego wieku nauczono się sztucznie otrzymywać to ciało przez



ogrzewanie mieszaniny glinki porcelanowej z siarką, sodą i węglem drzewnym. Ultramaryna zawiera gliu, krzem, siarkę i tlen, lecz w jaki sposób połączone ze sobą, dotychczas nie wiadomo napewno; prawdopodobnie jest ona związkami krzemianu glinu i sodu z siarkiem sodu. Zależnie od sposobu przygotowania ultramaryna przyjmuje różne odcienie barwy niebieskiej, a także może być zielona, fioletowa i czerwona.

Wyroby garncarskie. Czyste krzemiany glinu są ciałami nierospuszczalnymi w wodzie i nietopliwymi w żadnym piecu nazywanym w przemyśle. Zmielone na delikatny proszek, ciała te zarabiają się z wodą na ciasto w najwyższym stopniu plastyczne, które jednak po wysuszeniu i wypaleniu stanowi masę kruchą. Ale jeżeli do podobnego ciasta wprowadzimy pewną ilość topliwego krzemianu jakiego potasowca lub wapniowca, to w wysokiej temp. mieszanina ulega częściowemu stopieniu a po ochłodzeniu przedstawia daleko znaczniejszą wytrzymałość. Dobierając krzemiany glinu różnej czystości i mieszając je w różnych stosunkach z krzemianami topliwymi, albo też posługując się podobnymi mieszaninami gotowymi w przyrodzie, otrzymujemy cały szereg nader ważnych i w części od niepamiętnych czasów znanych produktów przemysłu garncarskiego czyli ceramiki. Idąc kolejną ich czystości, rozdzielamy je na cztery główne typy: porcelana, fajans, wyroby kamienne (sztajngutowe) i wyroby gliniane.

## 8) Grupa żelazna.

Sama już nazwa tej grupy wskazuje, że tutaj spotykamy najciekawszy i najważniejszy ze wszystkich znanych metali — żelazo. Obok niego grupują się dwa zupełnie doń podobne metale nikiel i kobalt; do tej samej grupy musi być również zaliczony stały towarzysz żelaza we wszystkich jego związkach naturalnych — mangan. W grupie żelaznej powtarza się zjawisko zauważone już dla metali zbliżonych do miedzi (porówn. str. 232), to jest pozorną zmienność wartościowości. Jest ona tu nawet silniej rozwinięta, aniżeli w grupie miedzianej, szczególnie dla samego żelaza i manganu. Metale te są czterowartościowe,

lecz atomy ich występują w kompleksach po dwa, połączone między sobą to  $\frac{1}{4}$  to  $\frac{2}{4}$  swego powinowactwa chemicznego, tworząc tym sposobem sześć- lub czterowartościowe atomy podwójne. Stąd żelazowce (jednak nie wszystkie) dają po dwa szeregi związków, z których jeden odpowiada sześć-, a drugi czterowartościowym metalom. W stadyjum sześciowartościowym związki tych metali zbliżają się z jednej strony do związków glinu, z drugiej zaś do związków chromu; w stadyjum czterowartościowym okazują podobieństwo do związków magnezu i cynku. Taka wielorakość zbliżeń i podobieństw sprawia, że grupa żelazna stanowi rodzaj ogniwa łączącego między sobą rozmaite rodziny metali.

Z powodu nadzwyczajnej ważności żelaza, opiszemy ten metal obszerniej — pozostałym zaś poświęcimy krótkie tylko wzmianki.

## Ż e l a z o.

Przyroda ziemską zawiera ten metal w niezmierniej obfitości, a nadto jest on tak rozpowszechniony, że wprost możnaby go nazwać nieuniknioną częścią składową wszystkich bez wyjątku tworów zarówno martwych jak żywych. Wybitne choć rozmaite barwy związków żelaza dowodzą ich obecności w skałach zabarwionych na żółto, czerwono, brunatno, zielono a niekiedy i czarno; zieloność roślin i czerwoność krwi zwierzęcej także zależą od żelaza. Niektóre związki żelaza znajdują się w łonie ziemi w wielkich masach, tworząc pokłady rud żelaznych, w które obfituje cała kula ziemską. Nakoniec i w atmosferze z pyłem ciał innych unoszą się także związki żelaza, które nawet niekiedy występują tam w nader znacznej ilości. Lecz i we wszechświecie żelazo należy do ciał najpospolitszych, jak tego dowodzi analiza spektralna światła słonecznego i wielu innych gwiazd stałych, oraz spadające na ziemię z przestworów kosmicznych aerolity, bryły, niekiedy z prawie czystego żelaza złożone.

Dotychczas nie jest jeszcze dowiedzione, czy żelazo rodzime, spotykane niekiedy na ziemi, jest pochodzenia ziemskiego, czy też wyłącznie spadło na nią w postaci aerolitów. Nie-



wątpliwieaziemskiego pochodzenia są masy żelaza znajdowane w niektórych miejscach na powierzchni, np. słynny aerolit Pallasa w Syberyi. Ze związków swoich żelazo metaliczne wydobywa się z większą lub mniejszą łatwością, przyczem jednak trzeba mieć na uwadze, że niektóre pierwiastki, a między innymi siarka, prawie wcale nie daje się od żelaza oddzielić w zupełności. Stąd za właściwe rudy żelazne uważać należy tylko takie minerały, które nie zawierają w sobie podobnych pierwiastków, a więc tylko tlenki, wodany i węglany żelaza. One to w rzeczy samej służą wyłącznie do wydobywania żelaza metalicznego, podczas gdy związki tego metalu z siarką, równie jak tamte pospolite, bywają przerabiane na różne przetwory żelaza, albo też są materiałem do wytwarzania związków siarki.

Żelazo w stanie zupełnej czystości chemicznej otrzymuje się niezbyt łatwo. Jeden z najlepszych sposobów \*) składa się z następujących operacyj: siarczan żelaza (koperwas zielony) całkowicie czysty i krystaliczny, miesza się z również czystym siarczanem sodu i ogrzewa w tyglu platynowym, aż dopóki nie przestanie się wydzielać dwutlenek siarki; wtedy ze związku żelaznego pozostaje czysty krystaliczny tlenek żelaza, który po wymyciu i wysuszeniu umieszcza się znowu w tyglu platynowym i odtlenia zapomocą wodoru przy wysokiej temp.. Pozostające żelazo należy stopić w płomieniu mieszaniny tlenowodornej w tyglu z wapna palonego zrobionym. Tak przygotowane żelazo jest metalem prawie srebrnej białości, posiada c. wł. 7,84, topi się około 1700°, jest bardzo kowalne i ciągliwe. Znak żelaza jest Fe (ferrum), ciężar atomu = 56. Żelazo łatwo łączy się z chlorowcami; w suchym chlorze ogrzane rozżarza się silnie i wydaje chlornik żelaza,  $Fe^{VI}_2Cl_6$ . Z tlenem suchym nie łączy się w zwykłej temp., przy ogrzaniu zaś płonie w tym gazie, rozrzucając świetne iskry; jeżeli jednak tlen jest wilgotny, a zwłaszcza, jeżeli (jak to jest w atmosferze), obok wilgoci, towarzyszy mu dwutlenek węgla, żelazo już w zwyczajnem cieple rdzewieje, z wolna przechodząc w rdzę w całej swęj masie. Na zupełnie czystą i niezawierającą w sobie powietrza wodę czyste żelazo nie działa wcale przy zwykłej

---

\*) Podany przez pp. Matthiessena i Szczypanowskiego.

temp., lecz dopiero około 500°. Z siarką przy ogrzaniu łączy się ze zjawiskiem żarzenia. Węgiel i krzem rospuszczają się w stopionem żelazie i w części tworzą z niem związki. Nakoniec z metalami wogóle żelazo łączy się niezbyt łatwo i alijaże jego z niewieloma wyjątkami nie mają praktycznego znaczenia. — W kwasach żelazo łatwo zastępuje wodór, tworząc bardzo liczne i ciekawe sole. Szczególny jest sposób zachowania się tego metalu względem kw. azotnego: kwas ten zmieszany ze znaczną ilością wody przy niskiej temp. rospuszcza żelazo, wydając azotan żelaza czterowartościowego,  $\text{Fe}^{\text{IV}}_2(\text{NO}_3)_4$ , przy czem wodór nie wydziela się, lecz działa na inną część kwasu, odtleniając ją aż na amonijak, który tworzy azotan amonu. Kwas azotny mniej roscieńczony i ogrzany daje tlenki azotu i azotan żelaza sześciowartościowego  $\text{Fe}^{\text{VI}}_2(\text{NO}_3)_6$ . Nakoniec zupełnie bezwodny kwas ten przeprowadza żelazo w t. z. stan bierny, to jest nie działa nań wcale, prawdopodobnie dla tego, że na powierzchni tworzy niedostrzegalną warstewkę tleniku żelaza, chroniącą całą masę od działania; jeżeli warstewkę tę usunąć, pocierając np. żelazo zanurzone w kwasie ostrem szkłem, to natychmiast zaczyna się burzliwe działanie. Inną ciekawą własnością żelaza jest jego piroforyczność, to jest własność samowolnego zapalania się w powietrzu przy zwykłej temp., jeżeli zostało otrzymane przez odtlenienie swego tleniku zapomocą wodoru przy temp. możliwie najniższej; zdaje się, że własności tej żelazo nabywa skutkiem zatrzymywania w sobie pewnej ilości wodoru.

### Metalurgia żelaza.

Rudy żelazne we właściwym znaczeniu słowa można podzielić na cztery następujące typy:

1) Żelaziak czerwony, składa się z tleniku żelaza,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i występuje jako minerał pięknie krystaliczny prawie czarny z metalicznym połyskiem i tęgowymi odbłaskami na powierzchniach kryształów, znany pod nazwą błyszczu żelaznego, albo w drobniejszych czarnych kryształkach, zwanych miką żelazną; kiedyindziej bywa włóknisty, barwy ciemnoczerwonej i wtedy



zwie się hematytem i tworzy często bryły nerkowate lub gro-  
niaste, albo też utwory podobne do stalaktytów; nakoniec zna-  
my żelaziak czerwony ziemisty.

2) **Żelaziak brunatny.** Typowe odmiany tych rud składają  
się z mieszaniny tlenniku z wodanem,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2(\text{OH})_6$ , pod  
tę nazwę podciągają wszakże i różne inne minerały żelazne.  
Tu między innymi liczą także i rudę darniową czyli łąkową  
która zawiera w sobie wiele zanieczyszczeń, jakoto glinę, pia-  
sek, węglan wapnia i materje organiczne, z których (co jest  
ważne), dostają się do rudy związku fosforu.

3) **Żelaziak magnetyczny,**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , spotykany rzadziej od po-  
przednich i zarazem wysoko ceniony z powodu swój czystości  
i znacznej zawartości metalu. Bywa krystaliczny lub ziemisty.

4) **Żelaziak ilasty,** przeważnie złożony z węglanu żelaza,  
 $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_2$ , który w stanie czystym i krystalicznym przybiera  
nazwę spatu żelaznego. Żelaziak ilasty z pozoru jest podobny  
do gliny i nierzadko bywa nazywany syderytem gliniastym  
i sferosyderytem.

Oprócz żelaziaku magnetycznego wszystkie inne rodzaje  
rud żelaznych są bardzo obfite w naszym kraju, a szczególnie  
w okręgu górniczym wschodnim. W r. 1881 wydobyto ogółem  
w Królestwie Polskiem blisko 4,200,000 centnarów rozmaitych  
rud żelaznych.

Wytapienie żelaza z rudy może się odbywać albo w spo-  
sób bezpośredni, t. j. że wprost z rudy otrzymuje się czysty  
metal, albo też w sposób pośredni, kiedy pierwszym produktem  
otrzymanym jest nie metal czysty, ale t. z. surowiec czyli suro-  
wizna. Sposób pierwszy jest obecnie prawie zupełnie zanie-  
chany, ponieważ nie pozwala na wielką produkcją, opiszemy  
zatem tylko pośrednie wytapianie żelaza. — Każda ruda przed  
właściwem wytapianiem podlega pokruszeniu na niewielkie ka-  
wałki i prażeniu, które ma na celu usunięcie lotnych przymię-  
szek i części składowych (wody, dwutlenku węgla, materj  
organicznych itd.), oraz idące za niem spulechnienie minerału.  
Rudy prażone zostają zmieszane jedne z drugimi tak, żeby  
ilość metalu w nich zawarta nie przenosiła 50%, poczem  
w miarę potrzeby dodaje się do nich topnika. Każdej rudzie  
towarzyszy złożo, t. j. skała, w której znajdowała się ruda,

oraz wogóle części niebędące rudą — złożę pospolicie jest albo wapienne, albo krzemionkowe. W jednym i drugim razie jest ono samo przez się nietopliwe i dlatego do złoża krzemionkowego dodaje się wapna, do wapiennego krzemionki (piasek), ażeby mieszanina mogła w wysokiej temp. tworzyć rodzaj szkła, zwanego żuzłem. Po tych czynnościach następuje

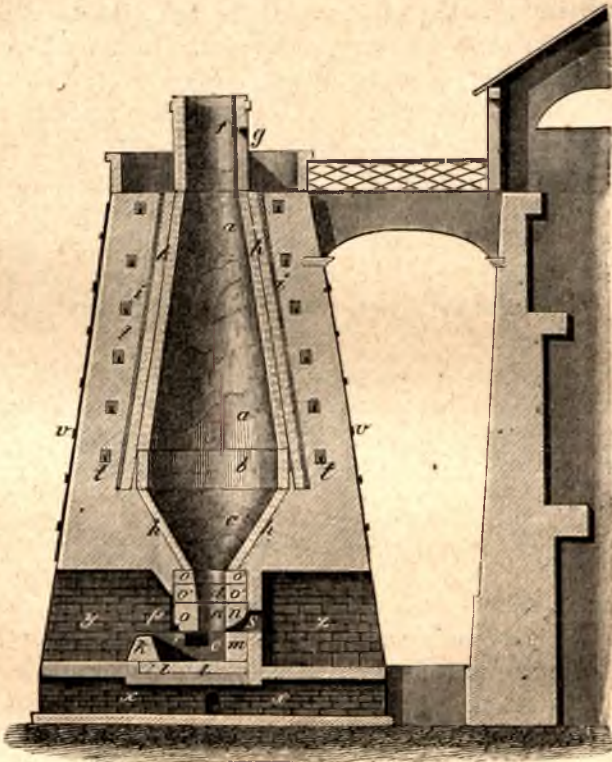


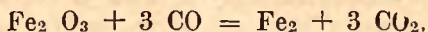
Fig. 25

przygotowanie namiaru, to jest pomieszanie rudy i topnika z paliwem, złożonem z węgla drzewnego lub koksu. Namiar wysypuje się wreszcie do pieca wielkiego.

Piec wielki jest budowlą znacznych rozmiarów, 10—30 metrów wysoką, zbudowaną z cegły ogniotrwalej i ciosów ogniotrwałego piaskowca, a wewnątrz jego (fig. -5) ma postać dwu



ostrokęgów ściętych obróconych większemi podstawami do siebie. Najwyższa część (f) nosi nazwę wylotu czyli ujścia (gichty); wsypany tędy namiar dostaje się do wnętrza, które dzielimy na szacht (aa), odpowiadający górnemu ostrokęgowi i spodek, obejmujący ostrokęg dolny (c); miejsce spojenia ostrokęgów nazywają przestronem (b); nakoniec poniżej spodku znajduje się część zwężona, nosząca nazwę skrzyni. Przed zaczęciem roboty, czyli przed puszczeniem w bieg pieca wielkiego, przedewszystkiem zostaje on doskonale wygrzany, poczem wyspuje się namiar i zapomocą potężnych miechów, których otwory (dysze) wchodzi do skrzyni, wpuszcza się silny prąd powietrza (wiatr). Opał zawarty w namiarze pali się i cała masa namiaru stopniowo się ogrzewa, przyczem naturalnie im dalej od skrzyni, tem słabiej. Idąc od gichty, spotykamy naprzód okolicę, w której temperatura zaledwie dochodzi do początków czerwonego żaru: tu odbywa się tylko ostateczne wysuszenie namiaru. Poniżej, w całym szachcie mamy okolicę redukcji: temperatura jest już tutaj o tyle wysoka, że węgiel działa na tlenik żelaza; współcześnie idący z dołu tlen powietrza z miechów spala węgiel na dwutlenek węgla, który jednak, spotykając węgiel rozżarzony do czerwoności, przechodzi w tlenek węgla ( $\text{CO}_2 + \text{C} = 2 \text{CO}$ ); ten ostatni działa na tlenik żelaza jeszcze silniej niż węgiel i dokonywa odtlenienia na mocy równania:



W taki sposób tworzy się w szachcie żelazo metaliczne zupełnie czyste, lecz rossiane w masie złoża i w temp. szachtu nietopliwe. W miarę spalania się opału zawartość szachtu obniża się coraz bardziej ku dołowi i dostaje do spodku. Tutaj temp. jest jeszcze wyższa, tak, że topniki ze złożem tworzą żuzel, a żelazo, spotykając węgiel, łączy się z nim na surowiec, łatwiej topliwy od czystego metalu i którego ostateczne stopienie następuje w najniższej części spodku. Stąd splywa on na dno skrzyni, razem ze stopionym żuzlem, chroniącym go od utleniającego działania wiatru. W miarę, jak namiar coraz bardziej opada ku dołowi, przez wylot ciągle dosypują nowych jego ilości, co, raz zaczęte, trwa w piecu wielkim dopóki tylko

on wytrzymać może bez znaczniejszych naprawek, a więc lat kilka lub nawet kilkanaście. W miarę jak w skrzyni gromadzi się coraz więcej stopionego surowca i żuzła, otwierają upust, przez który żuzel i surowizna odpływają na zewnątrz. Tę ostatnią wpuszczają zwykle do rowków wyrytych w piasku, przez co tworzą się sztaby zwane gęsiami.

Surowiec jest produktem zawierającym w sobie znaczną ilość węgla (aż do 6%), a nadto obce metale, jakie w rudzie żelaznej znajdowały się, oraz krzem, fosfor, siarkę i azot. Zależnie od szybkości stygnięcia surowiec albo zatrzymuje w sobie wszystek węgiel (przy powolnem stygnięciu), albo część jego wydziela w postaci krysztalków grafitu. W pierwszym wypadku barwa surowca jest biała, co mu nadaje nazwę surowca białego, w drugim, z powodu wydzielonych drobnitkich krysztalków czarnego grafitu, surowiec przybiera nazwę szarego; jeżeli wreszcie budowa krystaliczna jego jest bardzo wyraźna, barwa biała i połysk znaczny, co szczególnież zdarza się przy znacznej zawartości manganu, surowiec przyjmuje nazwę zwierciadlanego. — Surowiec wogóle jest ciałem twardem, wytrzymałym na ciśnienie, ale kruchem przy zginaniu i uderzeniu; kowalności i ciągliwości nie posiada. Jako łatwiej topliwy od żelaza, bywa używany do wyrabiania odlewów, od których nie żądamy wytrzymałości na zginanie i uderzanie, zatem kolumn, sztachet, ozdób architektonicznych, naczyń kuchennych itp.

Ażeby z surowca otrzymać żelazo czyste, używają metody zwanój świeżeniem, która polega na tem, że surowiec stopioux poddaje się działaniu tlenu (powietrza). Materyje obce, w surowcu zawarte, spalają się łatwiej niż żelazo. Świeżenie najczęściej odbywa się w t. z. piecach pudlingowych (pudlowych): na trzonie (h) takiego pieca (fig. 26) umieszcza się surowiec, najlepiej biały, z rusztu zaś wchodzi płomień. Gdy surowiec się stopi, mięszają go i rozgarniają nieustannie żelaznemi drągami, wystawiając przez to coraz nowe części na działanie powietrza. Ponieważ żelazo czyste jest trudniej topliwe od surowca, przeto w miarę oczyszczania się tego ostatniego, w jego masie tworzą się bryłki żelazne, które spajają (szwejsują) się ze sobą i masa coraz bardziej gęstnieje. Gdy już dostateczna ilość stwardniałego metalu utworzyła się, robotnik wydobywa ją jako bryłę,



zwaną lupą lub dulem i przenosi na kowadło. Pod działaniem młota z lupy zostają wyciśnięte zawarte w niej zanieczyszczenia (nielotne produkty spalania) i żelazo nabywa jednorodności. Żelazo czyste nosi nazwę sztabowego albo kutego i zawiera w sobie do 99% żelaza, 0,25 — 0,84% węgla i małe ilości krzemu i manganu. Odznacza się nadzwyczajną wytrzymałością: daje się wykuwać w cienkie blachy i wyciągać w cienkie druty, a drut o 2 m m. średnicy zrywa się, dopiero przy obciążeniu 250 kg. Utkanie żelaza sztabowego jest włókniste, odłam zadziorowy, jednakże skutkiem długotrwałych wstrząśnień utkanie

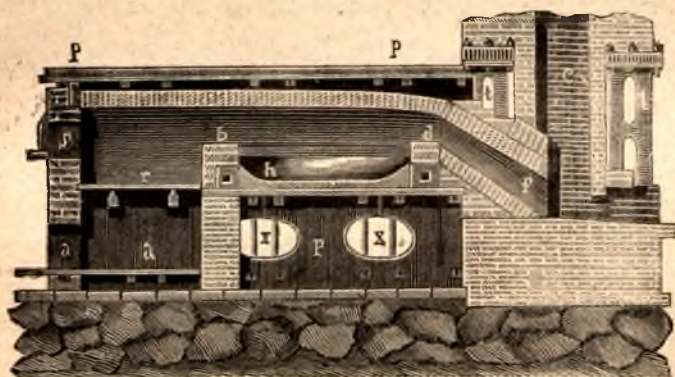


Fig. 26

to może ustąpić miejsca budowie krystalicznej: w takim razie wytrzymałość znacznie się zmniejsza. Szczególnie ważną własność żelaza stanowi jego spawalność: Żelazo silnie ogrzane jeszcze na długo przed stopieniem mięknie i staje się plastycznym; dwa kawałki jego w tym stanie uderzane młotem spajają się ze sobą, tworząc jednolitą całość. Obecność minimalnych ilości fosforu, siarki, arsenu, miedzi — odejmuje żelazu te lub owe z wyliczonych jego własności.

Ciałem środkującym pomiędzy surowcem a żelazem sztabowym co do ilości węgla, ale które posiada pewne, sobie tylko właściwe cechy, jest stal. Ponieważ zawiera ona mniej węgla niż surowiec a więcej niż żelazo, przeto bywa otrzymywana albo z surowca przez odjęcie części węgla, albo z żelaza

przez dodanie węgla czyli nawęglenie, albo nakoniec przez pomieszanie odpowiednich ilości żelaza z surowcem. — Metoda wyrabiania stali z surowca przez odwęglanie, wynaleziona przed niespełna 30 laty przez angiлика Bessemera a wprowadzona do fabryk przed 15 laty, zasługuje na szczególną uwagę tak ze względu na śmiałą zasadę, na jakiej się opiera, jak i na olbrzymie a szybkie jej rozpowszechnienie, które wywołało prawdziwy przewrót w całym przemyśle żelaznym. W metodzie Bessemera węgiel surowca zostaje spalony przez strumień powietrza wskroś przechodzący przez stopioną masę metalu. W tym celu surcwiec stopiony umieszcza się w gruszkowatym piecu (konwertor, retorta) (fig 27), w dnie którego znajdują się otwory, służące do wtłoczenia

powietrza z miechów. Piec jest zrobiony z blachy żelaznej, wewnątrz obmurowany ceglami ogniotrwałymi i zawieszony zapomocą odpowiednich czopów w taki sposób, że może być odwrócony o 90° od położenia przedstawionego na rysunku. Robota zaczyna się od tego, że konwertor ogrzany ustawia się poziomo

(otworem do góry) i wpuszczając słaby tylko strumień

powietrza, wprowadza się doń z innego pieca lub z tyglów znaczną ilość (do 120 centnarów naraz) stopionego surowca. Wtedy czynność miechów wzmacnia się i konwertor doprowadza do położenia pionowego. Przymieszki zawarte w surowcu szybko palą się, przez co temperatura masy dochodzi do nader wyso-

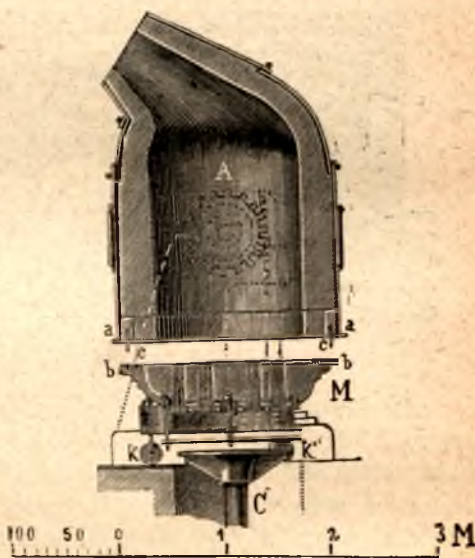


Fig. 27



kich granic; z otworu retorty wychodzi płomień w pierwszej chwili mało świecący, lecz gdy fosfor, siarka i najznaczniejsza część węgla, a także krzem, mangan i t. d., już się spaliły, przychodzi kolej i na samo żelazo, które płonie rozrzucając oślepiająco świetne iskry. Tak więc z charakteru płomienia, wydobywającego się z otworu, można osądzić, w jakim stadyjum znajduje się proces odwęglania. Cała robota trwa za ledwie około pół godziny. — Z płomienia, badanego wprost okiem, albo przy pomocy spektroskopu, można osądzić, kiedy surowiec stracił żądaną ilość węgla; prowadząc robotę nieco dłużej, można naturalnie spalić wszystek węgiel i otrzymać żelazo czyste; w ten ostatni sposób w rzeczy samej przygotowują żelazo sztabowe, albo też, otrzymawszy je w konwertorze, dodają odpowiedniej ilości surowca zwierciedlistego, przez co powstaje stal. — Inny, od niepamiętnych czasów znany, sposób otrzymywania stali przez nawęglanie żelaza kutego czyli cementowanie, polega na tem, że sztaby tego żelaza umieszcza się w skrzyniach z gliny ogniotrwałej, przesypuje tak zwanym proszkiem cementowym, który zawiera węgiel i materiały potrzebne do wytworzenia cyjanu i w piecach płomienistych przez czas długi (około tygodnia) poddaje się działaniu temperatury, niedochodzącej do punktu topliwości surowca. Węgiel (przy współdziałaniu cyjanu) łączy się z żelazem, lecz tylko na powierzchni sztab, skutkiem czego muszą one być przekute wiele razy, albo też stopione, a zależnie od tego stal cementowa przyjmuje nazwę kutój albo lanój. — Jakimkolwiek sposobem otrzymana stal posiada zawsze odłam ziarnisty — im lepsza, tem drobniejszy. Topi się mniej więcej w tój samej temp. co surowiec, różni się jednak od niego spawalnością. Ilość węgla w stali zmienia się od 0,8—2%, oprócz tego stal zawiera małe ilości krzemu (do 0,2%), a niekiedy mangan i miedź. Umysłny dodatek wolframu ma znacznie podwyższać twardość stali. — Dwie najważniejsze własności stali, to jest jój nadzwyczajna sprężystość i twardość wyższa niż wszystkich innych metali, są tembardziej szacowne, że ich stopień może być zmieniany przez hartowanie. Stal topiona posiada twardość większą od żelaza kutego, lecz stosunkowo niezbyt wysoką, sprężystość zaś jój jest tak znaczna, że cienka sztaba stalowa może być wielo-

krotnie zginana bez zmiany pierwotnej formy i bez pęknięcia. Jeżeli taką stal ogrzejemy i następnie ostudzimy raptownie np. przez zanurzenie w zimnej wodzie, to ona hartuje się, jak mówią, czyli przyjmuje wyższą twardość, lecz zarazem staje się kruchością. Zależnie od wielkości zmiany temperatury, jakiej stal doznała przy hartowaniu, jest ono słabsze albo silniejsze, a stopień jego poznaje się w praktyce po barwie, jaką przy tem przyjmuje jej powierzchnia. Barwa ta zależy od cienkiej warstwy tleniku żelaza, tworzącego się na powierzchni stali przy ogrzewaniu i okazującego barwy nabiegłe (naleciałe). Jeżeli stal zahartowaną ogrzać i następnie oziębić zwolna, to zahartowanie zostaje zniesione, a czynność ta nazywa się odpuszczaniem. — Dawniejsze sposoby wyrabiania stali pozwalały tylko na ograniczoną jej produkcję, od czasu jednak wprowadzenia metody Bessemera, stal coraz bardziej ruguje żelazo we wszystkich jego zastosowaniach. Jak dalece produkcja ta szybko się wzmaga, możnaby sądzić chociażby z tego, że gdy w r. 1860 wyrobiono w Niemczech około 500,000 centn. stali, to już w 10 lat później cyfra ta powiększyła się przeszło 6 razy, ponieważ doszła do 3,200,000 centn.

W Królestwie Polskiem w r. 1881 działało 33 wielkich pieców dostarczających 1,180,000 centnarów surowca; w tymże roku z krajowego i zagranicznego surowca wyrobiono w Królestwie przeszło 1½ miliona centnarów stali bessemerowskiej.

### Związki żelaza.

Jak już wspomniano, atom żelaza jest czterowartościowy, lecz w związkach tego metalu nigdy nie spotykamy jego pojedynczych atomów, ale grupy z dwu atomów złożone. W grupach tych atomy łączą się, albo  $\frac{1}{4}$  częścią swego powinowactwa ( $=\text{Fe}--\text{Fe}=\text{}$ ), przyczem sześć jednostek przyciągania chemicznego pozostaje do rozporządzenia, albo łączą się  $\frac{2}{4}$  częściami swego powinowactwa ( $=\text{Fe}==\text{Fe}=\text{}$ ) i wtedy grupa ma tylko cztery wolne jednostki przyciągania. Żelazo więc, jeżeli tę pozorną wartościowość odniesiemy do jednego atomu, wydaje się w pierwszym razie trójwartościowym, w drugim zaś — dwu-



wartościowem. Tworzy ono zatem dwa szeregi związków, podobnie jak np. miedź i rtęć spomiędzy poprzednio opisanych metali. Dwa związki żelaza z chlorem mają wzory  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  i  $\text{Fe}_2\text{Cl}_4$ , z tlenem —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_2$  itd; często jednak skracają te wzory, pisząc:  $\text{FeCl}_3$  i  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{FeO}$ ; ten sposób skrócenia dogodny jest szczególnież ze względu na tlenek  $\text{Fe}_2\text{O}_4$ , ponieważ przyjmując wzór jego skrócony, prostszemi także wzorami możemy wyrażać pochodzące od niego sole. Oprócz tego jednak różnica ta w pisaniu wzorów wyraża także odmienny pogląd niektórych chemików, uważających, że żelazo posiada wartościowość dwojaką: w chlorniku ( $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ) jest sześciowartościowe, a w chlorku ( $\text{FeCl}_2$ ) — dwuwartościowe. W tej książce pozostaniemy przy poglądzie pierwiej przedstawionym, uważając podwójny atom żelaza w jednych związkach za sześciowartościowy, a w drugich za czterowartościowy. \*)

**Chlornik żelaza,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ .** Żelazo ogrzane w suchym chlorze płonie, wydając ten związek w postaci kryształów ciemnoczerwonej barwy z zielonym metalicznym odbłyskiem; tlenik żelaza z chlorowodorem daje tenże sam związek ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = \text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ ); tworzy się on także z chlorku żelaza pod wpływem nadmiaru chloru ( $\text{FeCl}_2 + 2\text{Cl} = \text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ), albo przy utlenieniu ( $6\text{Fe}_2\text{Cl}_4 + 6\text{O} = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ). Z wodą chlornik żelaza łączy się chciwie, tak dalece, że rozplywa się w wilgotnem powietrzu na płyn pomarańczowo-brunatny; z mniej-

---

\*, Pozostaje jeszcze trudność językowa. Dopóki idzie o związki najprostsze, zawierające po dwa tylko pierwiastki, rozróżniamy je w terminologii zakończeniami: mamy więc  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  — chlornik i  $\text{Fe}_2\text{Cl}_4$  — chlorek,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tlenik i  $\text{Fe}_2\text{O}_2$  — tlenek żelaza, ale przy związkach bardziej złożonych, przy solach np. zawierających tlen w swym składzie, trudność wzrasta. Sól  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  tworzy się przy działaniu tleniku żelaza na kw. siarczany, a sól  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$  (czyli  $\text{FeSO}_4$ ) — przy działaniu tlenku żelaza na kw. siarczany, — pierwszą więc nazywają siarczanem tleniku żelaza a drugą siarczanem tlenku żelaza. Ale przeciwko tym nazwom słusznie powiedzieć można, że przecież nie tlenik ani tlenek żelaza zastępuje wodór w kw. siarczanym, ale sam metal. Dlatego inni radzą pierwszą z wymienionych soli nazywać siarczanem żelazowym, a drugą siarczanem żelazawym. Niemogąc zgodzić się ani na jeden ani na drugi z tych sposobów, wolę w książce niniejszej obejść tę trudność, nazywając pierwszą sól siarczanem żelaza sześciowartościowego, a drugą siarczanem żelaza czterowartościowego, albo wprost siarczanem żelaza.

szą ilością wody łączy się na masę krystaliczną żółtą. Jest to najczęściej używany związek żelaza sześciowartościowego. Bezwodny jest lotny, z wodą w wyższej temper. w części ulega rozkładowi.

**Chlorek żelaza,  $Fe_2Cl_4$  (albo  $FeCl_2$ ).** Żelazo ogrzane w suchym chlorowodorze gazowym wydziela wodór i daje chlorek żelaza w postaci białych kryształków, lotnych przy ogrzewaniu. Wodny ich roztwór jest bladezielony i przez odparowanie wydziela zielone kryształy związku  $Fe_2Cl_4$  z wodą krystalizacji, której przez ogrzewanie wydalić nie można z powodu rozkładu, jaki przy tem następuje. Chlorek żelaza tworzy się także przez działanie żelaza metalicznego na chlornik żelaza ( $2Fe_2Cl_6 + 2Fe = 3Fe_2Cl_4$ ), a także przy działaniu wodoru i odtleniających czynników na chlornik żelaza (np.  $Fe_2Cl_6 + H_2 = Fe_2Cl_4 + 2HCl$ ;  $Fe_2Cl_6 + H_2O + SO_2 = Fe_2Cl_4 + H_2SO_4 + 2HCl$ ;  $Fe_2Cl_6 + H_2S = Fe_2Cl_4 + 2HCl + S$  itp.) — Chlornik żelaza w obecności wody, przechodząc w chlorek, działa utleniająco, przeciwnie — chlorek żelaza w obecności wody, przechodząc w chlornik, działa odtleniająco.

**Tlenek żelaza,  $Fe_2O_3$ .** Związek ten obficie występuje w przyrodzie, tworząc ważną rudę żelaza. Sztucznie otrzymuje się przez ogrzewanie odpowiadającego mu wodoru, przez rozkład wielu związków żelaza pod wpływem wysokiej temp. oraz przez utlenienie innych tlenków żelaza. — Barwa sproszkowanego tlenku jest ciemnoczerwona, z kwasami wydaje żółte albo brunatne sole żelaza sześciowartościowego, lecz w miarę tego im silniej zostanie ogrzany — tem trudniej działa na kwasy. Z powodu pięknej barwy używa się jako farba, a z powodu znacznej twardości, której nabywa szczególnie przez wyżarzenie, do polerowania metali i szkła. Wodan żelaza sześciowartościowego,  $Fe_2O_6H_6$ , tworzy się przy zmieszaniu roztworu jakiegokolwiek soli odpowiadającej tlenkowi z wodanem potasowca i stanowi brunatny osad bezkształtny. Ciało to jest koloideum i znany je w odmianie rospuszczalnej i nierospuszczalnej. W przyrodzie występują mieszaniny wodoru z tlenkiem (żelaziak brunatny); podobną mieszaniną jest także rdza.

**Tlenek żelaza,  $Fe_2O_2$  albo  $FeO$ .** Związek ten w stanie czystym trudno otrzymać, ponieważ w powietrzu przechodzi szybko



w tlennik. Wodan  $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_4$  (albo  $\text{FeO}_2\text{H}_2$ ) powstaje przy zmieszaniu roztworu soli żelaza czterowartościowego z wodaniem potasowca bez przystępu tlenu. Jest on biały, lecz utlenia się nadzwyczajnie łatwo, przyjmując przy tem barwę zieloną, następnie czarną, w końcu brunatną, która oznacza przejście w wodan sześciowartościowy. Tlenek i odpowiadający mu wodan są to silne zasady, łatwo działające na kwasy i wydające sole, które mają w stanie bezwodnym barwę białą a z wodą krystalizacyi — zielono-niebieskawą.

Tlenek żelaza magnetyczny,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , zwany także tlenotlennikiem (jakoby  $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ ), stanowi magnes naturalny. Podobny skład ma t. z. żędra, tworząca się przy utlenieniu żelaza w powietrzu przy wys. temp., różni się jednak tem, że nie jest magnetyczna. Tlenek magnetyczny przy działaniu na kwasy tworzy mieszaninę soli sześcio- i czterowartościowego żelaza.

Trojtnenek żelaza,  $\text{FeO}_3$ , w stanie wolnym nie jest znany, równie jak i wodan jego  $\text{H}_2\text{FeO}_4$  — temu ostatniemu odpowiadają jednakże związki, utworzone jakgdyby przez zastąpienie w nim wodoru metalami. Związki te mają charakter soli pochodzących od kwasu żelaznego i stąd nieznanne w stanie czystym ciało  $\text{H}_2\text{FeO}_4$  nazywamy kwasem żelaznym. Żelazan potasu  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ , ciało krystaliczne ciemno-czerwone, powstaje przy działaniu środków silnie utleniających na mieszaniny, w których znajdują się związki żelaza i potasu. Żelazan potasu jest związkiem nietrwałym.

Ze związków żelaza z siarką jeden o składzie  $\text{FeS}$  tworzy się przez ogrzanie mieszaniny opilek żelaznych z proszkiem siarki i jest pospolicie używany w pracowniach chemicznych do otrzymywania siarkowodoru; inny,  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ , podobnie jak tlenek  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , odznacza się własnościami magnetycznymi i nosi nazwę pirytu magnetycznego.

Siarczan żelaza (czterowartościowego),  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$  albo  $\text{FeSO}_4$ , znany w technice pod nazwiskiem koperwasu żelaznego albo zielonego. Krystalizuje się z wodą w wielkie kryształy szeregu skośnoosiowego, które mają piękną jasno-zieloną barwę; skutkiem straty części wody krystalizacyi prędko wietszeją, krusząc się na biały proszek, a współcześnie utleniają się i przechodzą w siarczan zasadowy żelaza szesciowartościowego. Zmiana taka

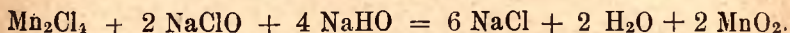
odbywa się bardzo prędko osobliwie w roztworach koperwasu zielonego. Koperwas zielony ma ważne znaczenie w farbiarstwie, ponieważ z wieloma związkami organicznymi (fenolami i garbnikami) wytwarza ciemne trwałe zabarwienia. Atrament galasowy powstaje przez pomieszanie odwaru orzechów galasowych z roztworem koperwasu żelaznego. Rostwory koperwasu pochłaniają wiele gazów i bywają używane do dezynfekcyi. Do użytku technicznego wyrabiają siarczan żelaza przez prażenie pirytów i ługowanie wodą powstającą przy tem masy.

### M a n g a n.

Związki manganowe znajdują się prawie zawsze w rudach żelaznych w mniejszej lub większej ilości, skąd i metaliczne żelazo prawie zawsze zawiera w sobie mangan. Z samodzielnych minerałów manganowych najważniejsze znaczenie ma piroluzyt, minerał dość pospolity, w stanie mniej czystym zwany braunsztejnem i złożony głównie z dwutlenku manganu. Metaliczny mangan może być otrzymany przez redukcją swoich tlenków zapomocą węgla, przyczem jednak temperatura musi być jeszcze wyższa niż przy otrzymywaniu żelaza z powodu nadzwyczaj trudnej topliwości manganu. Znak tego metalu jest Mn, ciężar atomu = 55. Mangan jest bardzo twardy, ma odcień różowy, łatwo się utlenia i w związkach okazuje wiele podobieństwa do żelaza. Tak np. tworzy on dwa tlenki zasadowe,  $Mn_2O_3$  i  $Mn_2O_2$ . Ilość związków manganu z tlenem przewyższa liczbę tlenków żelaza; szereg ich składają:  $Mn_2O_3$  tlennik,  $Mn_2O_2$  (albo MnO) tlenek,  $Mn_3O_4$  tlenotlennik,  $MnO_2$  dwutlenek,  $Mn_2O_5$  (w stanie wolnym nieznany) bezwodnik kw. manganowego i  $Mn_2O_7$  bezwodnik kw. nadmanganowego. Mangan metaliczny w stanie czystym nie ma zastosowań, lecz aliaże jego z miedzią, oraz z miedzią i cynkiem od niedawnego czasu znajdują coraz obszerniejsze użycie. Niektóre gatunki żelaza kutego i stali, otrzymane z surowca zwierciadlanego, zawierającego mangan, mogłyby także uchodzić za aliaże manganu z żelazem. — Spomiędzy związków manganu wymienimy:



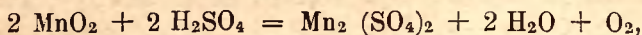
Dwutlenek manganu,  $MnO_2$ , znany i wspomniany nieraz w poprzednich częściach tej książki pod nazwą braunsztejnu. W przyrodzie pospolity, zwykle jednak w pomieszanu z innymi tlenkami manganu i obcymi minerałami. Czysty otrzymuje się z jakiegokolwiek soli manganowej przez działanie wodanu potasowca i środka utleniającego, np. podchlorku sodu:



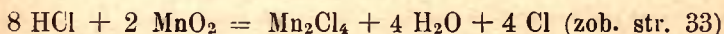
Silnie ogrzany rozkłada się, wydzielając tlen:



Ogrzewany z kwasami, wydaje sól tlenkową, przyczem część tlenu również się wydziela:

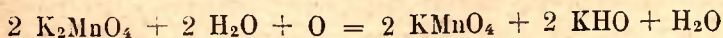


jeżeli kwasem jest jakikolwiek chlorowcowódor, to wydzielający się tlen działa na nadmiar kwasu, utlenia jego wodór na wodę, a chlorowiec się wydziela:

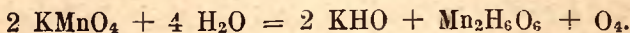


Na powyższych sposobach zachowania się braunsztejnu opiera się jego użycie, jako środka utleniającego w zwykłym znaczeniu słowa, oraz do otrzymywania chloru. Oprócz tego jest on zwykłym materiałem pierwotnym do otrzymywania innych związków manganowych.

Nadmanganian potasu,  $MnKO_4$ . Jeżeli jakikolwiek tlenek manganu stopimy z wodanem potasu i saletrą (która przy ogrzaniu dostarcza tlenu), to otrzymamy zieloną masę, rozpuszczającą się w wodzie z temże samem zabarwieniem. Rostwór podobny zawiera w sobie manganian potasu,  $K_2MnO_4$  i przy odparowaniu osadza ciemnozielone kryształki tej soli, równokształtne z siarczanem potasu. Rostwór zielony jest jednak nietrwały i pod wpływem tlenu zmienia barwę na fioletową, co mu zjednało nazwę kameleona mineralnego, a płyn fioletowy zawiera w sobie już nadmanganian potasu,  $KMnO_4$ :



Nadmanganian potasu osiada z takiego roztworu w pięknych kryształach, ciemno-fioletowych z tęczowemi odbłyskami w świetle odbitem. Ma on bardzo wielką siłę barwiącą i nawet słabe roztwory są fioletowe; w roztworach takich nadmanganian potasu rozkłada się zwolna według równania:



Daleko łatwiej rozkłada się nadmanganian potasu w zetknięciu z ciałami, które mogą się utleniać i stąd jest on jednym ze środków najsilniej utleniających. Pod wpływem kwasu siarczanego nadmanganian potasu wydziela ciężki ciemno-zielony plyn składu  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ , będący bezwodnikiem kwasu nadmanganego. Ciało to jest bardzo nietrwale, rozkłada się częstokroć z wybuchem, a zawsze z wydzieleniem tlenu bardzo bogatego w ozon. Nakoniec — nadmanganian potasu i wszelkie inne nadmanganiany w stanie suchym ogrzane wydzielają tlen, pozostawiając mieszaninę dwutlenku manganu z ciałem zasadowem, która w odpowiednich warunkach może znowu przyłączyć tlen z powietrza i dać napowrót nadmanganian. — Wszystkie przytoczone własności sprawiają, że nadmanganiany są używane jako środki utleniające i dezynfekcyjne, a nadmanganian sodu jest polecany jako najkorzystniejszy przetwórczo do otrzymywania tlenu na wielką skalę.

Krzemiany manganu są pięknie fioletowe. Stąd używają braunsztejnu do zabarwiania szkła na ten kolor. Szkło, zawierające związki żelaza czterowartościowego jest zielone (szkło butelkowe); sześciowartościowe żelazo barwi szkło na brunatno; ta ostatnia barwa z fioletową manganową dopełniają się optycznie, t. j. wzajemnie znoszą; dla otrzymania zatem szkła białego do zaprawy szklarskiej dodają braunsztejnu, który utleniając przeprowadza wszystko żelazo w sześciowartościowe, gdy współcześnie zabarwienie, jakie sam nadaje, maskuje barwę żelazną.

### Kobalt i nikiel.

Dwa te metale zawsze znajdujemy w żelazie meteorycznym, a w małych ilościach i w niektórych rudach żelaznych.



Związki ich z arsenem i siarką należą do minerałów stosunkowo niezbyt rzadkich i są ich rudami. Kobalt ze znakiem Co i ciężarem atomu = 59 w stanie metalicznym różni się od żelaza tylko cokolwiek wyższym c. wł. (8,5), trudniejszą topliwością i słabo różowym odcieniem — zresztą jest tak dalece podobny do tamtego metalu, że dzieli z nim nawet własności magnetyczne. Nikiel (znak Ni, ciężar atomu = 59) jest jeszcze nieco cięższy (8,8), równie trudno topliwy i magnetyczny, ale odznacza się bardzo białym kolorem i świetnym połyskiem, jaki przyjmuje po wypolerowaniu. Oba te metale wydają związki barwne: związki kobaltu zawierające wodę krystalizacyi są czerwone albo różowe, także same związki niklu pięknie zielone; bezwodne dla pierwszego metalu są szafirowe, dla drugiego — żółte. Różnica tych metali od żelaza i manganu wyraża się głównie w tem, że pomiędzy ich tlenkami spotykamy tylko po jednym zasadowym. Są to mianowicie tlenki  $CoO$  i  $NiO$ , których wzory zapewne powinniśmy wyrażać przez  $Co_2O_2$  i  $Ni_2O_2$ , opierając się na podobieństwie soli kobaltu i niklu do soli odpowiadających tlenkowi żelaza  $Fe_2O_2$ . Tleniki  $Co_2O_3$  i  $Ni_2O_3$  nie są ciałami zasadowymi i przy działaniu na kwasy wydzielają tlen, wydając także same sole jak i tlenki. — Ze związków kobaltu szczególnie ważne są jego krzemiany, które tworzą szkła czystego niebieskiego koloru: dawniej szkła podobnych zmielonych używano w malarstwie pod nazwą smalty, dzisiaj w największej liczbie wypadków smaltę zastępują przez tańszą ultramarynę. Nikiel ma ważne zastosowanie w stanie metalicznym: znany jest powszechnie alijaż jego z cynkiem i miedzią nazywany srebrem nowotnem (uejzylber), a obecnie coraz bardziej wchodzi w użycie pokrywanie warstewką niklu innych metali (niklowanie), które odbywa się sposobem galwanicznym, jak posrebrzanie i pozłacanie i nadaje wyrobom piękny pozór i znaczną trwałość.

## 9) Grupa chromowa.

Do grupy chromowej zaliczamy cztery metale: chrom, molibden, wolfram i uran; w stanie metalicznym są one mało

znane, a związki ich spotykamy w niewielu tylko miejscowościach. Ważną cechą im wszystkim wspólną jest to, że tlenki ich wzoru  $MO_3$  są bezwodnikami silnych kwasów  $H_2MO_4$ , analogicznych z kwasem siarczanym. Przez swoją wartościowość metale te zbliżają się do żelaza, gdy z drugiej strony izomorfizm (szczególniej dla samego chromu) łączy je z glinem. Główne ich własności są następujące:

	znak	ciężar atomu	ciężar właściwy	punkt topliwości
chrom . . .	Cr	52,4	około 8	około punktu topliwości platyny.
molibden .	Mo	96		
wolfram .	W	184	około 19	
uran . . .	U	240		

### Związki chromu.

**Chlornik chromu,  $Cr_2Cl_6$ .** W stanie bezwodnym stanowi łuszczkowate kryształy prześlicznej fioletowej barwy z polyskiem prawie metalicznym. W wodzie rozpuszcza się bardzo powolnie i daje roztwór ciemnozielony.

**Tlenik chromu,  $Cr_2O_3$ .** W stanie krystalicznym równokształtny z tlenkiem glinu,  $Al_2O_3$ , lecz odznaczający się piękną barwą zieloną. Im większe tworzy kryształki i im silniej był ogrzany, tém trudniej rozpuszcza się w kwasach. Rozmaite kryształy naturalne i masy szkliste barwi na zielono — stąd używany w sztuce barwienia szkła i porcelany. Odpowiadający mu wodan,  $Cr_2O_3 \cdot H_2O$ , stanowi ciało zupełnie podobne we własnościach fizycznych do wodanu glinu i wodanu żelaza — różni się od nich szaro-zielonem zabarwieniem. Z kwasami łatwo daje sole sześciowartościowego chromu ( $Cr^{IV}_2$ ), charakterystyczne przez to, że każda z nich może tworzyć dwie odmiany: zieloną niekrystaliczną i fioletową krystaliczną; każda z tych odmian wydaje roztwory zabarwione na sobie właściwy kolor, lecz w roztworach z łatwością odbywa się przejście jednej odmiany w drugą. Spomiędzy soli chromu najważniejszy jest:

**Siarczan chromu i potasu,  $Cr_2K_2(SO_4)_4 + 24 H_2O$ , czyli ałun chromowy.** Związek ten, izomorficzny z ałunem zwyczajnym,



krystalizuje się w wielkie i prawidłowe ośmiościany z barwą granatów czeskich. Tworzy się on często przypadkowo w mieszaninach, zawierających chromian potasu i kw. siarczan, jakich używają do stosów galwanicznych oraz do utleniania. Jest najczęściej używaną rozpuszczalną solą chromową.

**Trójtlenek chromu,  $\text{CrO}_3$ .** Jest ciałem krystalicznym wspańałego amarantowego koloru z metalicznym srebrzystym połyskiem. Osiada ze stężonych roztworów rozpuszczalnych chromianów przy zmieszaniu ich z wielką ilością kw. siarczanego. W wodzie rozpuszcza się bardzo łatwo, wydając roztwór pomarańczowo-brunatny. W roztworze tym zapewne znajduje się kwas chromny,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , gdyż ma on własności kwasowe, lecz w stanie czystym podobnego kwasu nie możemy wydzielić z roztworu. Trójtlenek chromu bardzo łatwo traci część tlenu ( $2 \text{CrO}_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}_3$ ), szczególnie w zetknięciu z ciałami mogącymi się utleniać i należy przeto do środków najsilniej utleniających. — Jest on, jak już mówiono, bezwodnikiem kw. chromnego, którego w stanie czystym nie znamy, lecz którego sole,  $\text{M}_2\text{CrO}_4$ , są dobrze znane i nawet niektóre z nich ważne w przemyśle. Sole te zwane chromianami, z łatwością przechodzą w bardziej złożone wielochromiany, przyczem skład ich zmienia się w taki sposób, jakgdyby przyłączały do siebie coraz więcej cząsteczek trójtlenku chromu. Tak np. chromian potasu,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , w roztworze kwaśnym przechodzi w dwuchromian,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , ten może przejść w trójdchromian,  $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$  itp. Dwuchromian potasu stanowi piękną sól, krystalizującą w wielkie pomarańczowe tablice — jest on pierwszym produktem otrzymywanym z rud chromowych i służy do przygotowania innych związków chromu. Chromiany barytu i ołowiu są żółte — ostatnie przedstawiają całą skalę barw od cytrynowej do jaskrawo ceglastej; sole te są używane jako trwałe i piękne farby.

**Tlenochlorek chromu,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ,** zwany także chlorkiem chromilu (grupa  $\text{CrO}^{11}_2$  nosi w nim nazwę chromilu) jest ciemnoczerwonym lotnym płynem, dymiącym w powietrzu i roskładającym się z wodą na  $2 \text{HCl}$  i  $\text{CrO}_3$ . Powstaje przy działaniu kw. siarczanego na mieszaninę soli kuchennej z dwuchromianem potasu.

### Związki wolframu i molibdenu.

Spomiędzy związków tych metali najlepiej są znane ich trójtlenki,  $\text{WO}_3$  i  $\text{MoO}_3$ , będące bezwodnikami kwasów  $\text{H}_2\text{WO}_4$  i  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , których sole są podobne z wielu względów do chromianów i równie jak te ostatnie łatwo przechodzą w związki bardziej złożone. Wolframiany i molibdeniany bywają używane w praktyce chemicznej, a jeden z wielowolframianów sodu był nawet zalecany do użytku technicznego, ponieważ napojone jego roztworem tkaniny nie zapalają się płomieniem. — Wolfram odznacza się pomiędzy wszystkimi metalami najwyższą wartością względem chloru, gdyż wydaje z nim związek  $\text{WCl}_6$ .

### Związki uranu.

Związki te w jednych razach zawierają w sobie czterowartościowy atom uranu, w innych zaś dwuwartościową grupę  $\text{UO}_2^{\text{II}}$ , zwaną uranilem, odróżniamy więc pomiędzy nimi np. tlenek uranu  $\text{U}^{\text{IV}}\text{O}_2$  i tlenek uranilu  $(\text{UO}_2)^{\text{II}}\text{O}$ . Pierwszy z nich barwi szkło na czarno i w tym celu bywa używany, drugi daje szkło żółte w przezroczu a zielone w świetle odbitem. Azotan uranilu  $\text{UO}_2^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2$ , sól dwubarwna, jak wyżej wspomniane szkło, bywa używany w pracowniach chemicznych. Tlenek uranilu jest także bezwodnikiem kwasowym, słabszym jednak od trójtlenków innych metali z téj grupy.

### 10) Grupa cynowa.

Z czterech metali, należących do téj grupy, cyna występuje w niektórych miejscach wielkimi masami, a tytan należy do ciał, towarzyszących często żelazu, dwa zaś pozostałe — cyrkon i tor — mieszczą się w liczbie najrzadszych pierwiastków. Są to pierwiastki dwu- i czterowartościowe, a w tem ostatnim stadyjum tak zbliżają się do czterowartościowych pierwiastków niemetalicznych, że niektórzy chemicy



zaliczają cynę do tój samėj grupy, w której opisaliśmy węgiel i krzem. Szczególniej stosuje się to do cyrkonu, który zarówno w postaci pierwiastku, jak i w związkach, wykazuje najściślejszą analogiją z krzemem; nie można również odmówić wielkiego podobieństwa pomiędzy związkami cyny a krzemu lub węgla. Wszystkie metale cynowe dają z chlorowcami związki lotne, których zachowanie się z wodą jest także samo, jak większości haloidowych związków niemetalu. Nakoniec ich tlenki, a zwłaszcza dwutlenki, są raczej bezwodnikami kwasów aniżeli tlenkami zasadowymi. Główne własności tych metali zbieramy w następującój tabliczce:

	Znak	ciężar atomu	ciężar właściwy	punkt topliwości
Tytan	Ti	48	?	?
cyrkon	Zr	90	(około) 4,5	około p. t. żelaza
cyna	Sn	118	7,3	235
	(stannum)			
tor	Th	232	(około) 8	?

Ponieważ z całej tój grupy jedna tylko cyna razem ze swemi związkami należy do ciał dobrze zbadanych i ważnych, przeto zatrzymamy się tylko nad nią. Jest ona, jak wiadomo, białym metalem przyjmującym świetny połysk i w tym względzie przypomina srebro. Jest miękka i bardzo kowalna, okazuje budowę krystaliczną, którą uwidocznnić można, oblewając blachę cynową kwasem solnym, ponieważ wtedy na powierzchni występuje rysunek podobny do kwiatów szronowych na zamrażniętych szybach; rysunek ten nazywają morą metaliczną i wywołują go nieraz w celu ozdobienia wyrobów cynowych; budowa krystaliczna sprawia również i to, że laseczka cynowa zginana w rękę trzeszczy, gdyż kryształki łamią się wtedy i trą o siebie — gdy zaś tylko czysta cyna przyjmuje budowę krystaliczną, po trzasku tym sądzą o jój czystości. W powietrzu cyna mało się zmienia w zwyczajnej temp., przeciwnie, stopiona utlenia się szybko, przechodząc w mieszaninę tlenku i dwutlenku, zwaną popiołem cynowym. Kw. solny łatwo rospuszcza cynę z wydzieleniem wodoru i utworzeniem chlorku, kw. azotny utlenia ją na t. z. kwas metacynny,  $H_2SnO_3$ , kw. siarczany

trudno na nią działa, kwasy organiczne, szczególnie w postaci roztworów wodnych, zupełnie nie rozpuszczają cyny. Cyna jest bardzo kowalna. Z innymi metalami wydaje aliaże, często-króć odznaczające się przymiotami poszukiwanymi w technice. — Wymienione własności cyny sprawiają, że metal ten ma liczne i ważne zastosowania, znane z życia codziennego. Cienka blaszka cynowa pod nazwą cynfolii albo stanijolu używa się do obwijania rozmaitych artykułów spożywczych; naczynia kuchenne miedziane i mosiężne otrzymują powłokę cynową, zabezpieczającą miedź od działania kwaśnych potraw (pobielanie); aliaż cyny z ołowiem służy do wyrabiania mnóstwa przedmiotów, zwanych cynowemi; aliaże z miedzią, w których ilości obu metali zmieniają się w dość dużych granicach, są to bronzы, słynne z licznych zastosowań jeszcze od przeddziejowych czasów (bronz na dzwony, na statuy, na działa i w. i.); amalgamat cyny stanowi podługę zwykłych zwierciadeł. — Główną rudą cynową jest ję dwutlenek,  $\text{SnO}_2$ , którego pokłady znajdują się w Anglii i w Indyjach azyjatyckich. Ciało to ogrzane z węglem, łatwo wydaje cynę metaliczną.

**Chlorek cyny,  $\text{SnCl}_2$ .** Z 2 cząsteczkami wody krystalizacyi tworzy igłowate kryształy, powstające przy działaniu kw. solnego na cynę. W małej ilości wody rozpuszcza się, zwłaszcza w obecności kw. solnego bez zmiany, większa ilość wody rozkłada go. Jest używany za łącznik (bejcę) w farbierstwie, podobnie jak ałun (porówn. str. 239).

**Chlornik cyny,  $\text{SnCl}_4$ .** Tworzy się przy działaniu chloru na metal, jako związek płynny, lotny, dymiący bardzo silnie w powietrzu. Z wodą zachowuje się jak poprzedni. Z chlorkami potasowców (i amonu) daje związki. Ma zastosowanie w farbierstwie.

**Dwutlenek cyny,  $\text{SnO}_2$ .** Sztucznie tworzy się przez długie ogrzewanie stopionej cyny przy nieustannem mieszaniu i stanowi biały proszek. Jest on zarazem słabą zasadą solną, która z kwasami daje mało charakterystyczne sole i bezwodnikiem słabego kwasu. Sól sodowa tego kwasu składu  $\text{Na}_2\text{SnO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ , zwana metacynianem sodu, jest używana w farbierstwie.

Cyna z siarką daje kilka związków, z których najważniejszy jest dwusiarek,  $\text{SnS}_2$ , przedstawiający krystaliczne



łuszczyki złotej barwy i metalicznego połysku, używane do polzłacania drzewa i gipsu pod nazwą złota żydowskiego. Siarki cyny są bezwodnikami siarkokwasów, podobnie jak siarki arsenu.

## 11) Grupa antymonowa.

W grupie tej, podobnie jak w poprzedniej, mieszczą się metale, obdarzone wielką ilością cech wspólnych z ciałami niemetalicznymi. Jak z jednej strony grupa cynowa przez pośrednictwo cyrkonu zbliża się do krzemu, a więc i do węgla, typowego przedstawiciela niemetali, tak znowu grupa antymonowa przez pośrednictwo samego antymonu łączy się najściślej z arsenem, a więc i z analogicznymi pierwiastkami — fosforem i azotem. Zaznaczony przy pierwiastkach niemetalicznych z grupy azotu szczególny charakter, ten mianowicie, że są one raz trójto znowu pięciowartościowemi, powtarza się i w grupie metali antymonowych. Wszystkie metale antymonowe wydają pięciotlenki ( $M_2^V O_5$ ), które są bezwodnikami kwasów, analogicznych z kw. fosforu i arsenu, wydają także i trójtlenki ( $M^{III}_2 O_3$ ), które obok słabo zasadowych, posiadają również i słabo kwasowe własności. Nakoniec, główny przedstawiciel tej grupy, antymon, jest jedynym metalem, który z wodorem wydaje związek gazowy we wszystkich względach podobny do arsenowodoru, to jest pośrednio i do amonijaku. Niekompletna metaliczność metali antymonowych, podobnie jak cynowych, wyraża się jeszcze w tem, że ich sole są związkami nietrwałemi, ulegającymi wpływowi takich nawet działaczy chemicznych, jak np. woda.

Co do rozpowszechnienia w przyrodzie, najpierwsze miejsce zajmuje antymon, spotykany niekiedy w stanie rodzimym a nader często w postaci swego związku z siarką, zwanego antymonitem; po nim idzie bizmut, występujący w takichże postaciach; wanad jest o wiele rzadszy, jakkolwiek zdaje się, że towarzyszy stale pewnym rudom żelaznym (we Francyi); nakoniec niob i tantal należą do najrzadszych ciał na ziemi. Tylko dwa pierwsze są dokładnie zbadane w stanie metalicznym, gdy

co do trzech ostatnich pozostają liczne wątpliwości. Następująca tabliczka przedstawia główne własności metali antymonowych:

	Znak	ciężar atomu	ciężar właściwy	punkt topliwości
Wanad .	V	51	5,5	?
niob . .	Nb	94	5,6?	?
antymon .	Sb	122	6,7	450°
	(stibium)			
tantal .	Ta	182	10,8?	?
bismut .	Bi	210	9,9	265°

Antymon i bismut w stanie metalicznym okazują wiele podobieństwa do siebie. Są to ciała świetnie błyszczące, z budową wyraźnie krystaliczną, nader kruche i łatwe do sproszkowania, kowalności i ciągliwości nie posiadają wcale. Różnicę na wejście stanowi niebieskawy odcień antymonu i różowy bismutu. Oba te metale w temp. zwyczajnej nie utleniają się, w atmosferze chloru zapalają się płomieniem, kwas solny nie działa na nie, kw. siarczany tylko przy ogrzewaniu, wydając  $\text{SO}_2$  i sól metalu, kw. azotny działa bardzo silnie, przyczem antymon daje kwas antymonny,  $\text{HSbO}_3$ , a bismut — azotan bismutu,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ . Antymon i bismut dają aliaże, z których wspomniony aliaż drukarski, złożony z ołowiu (77%) i antymonu (23%), służący do odlewania czcionek drukarskich i łatwotopliwe aliaże (d'Arceta, Wooda), w których znajduje się bismut. Ich związki są częstokroć dzielnymi lekami.

**Antymonowódor (antymonijak),  $\text{SbH}_3$ .** Ciało gazowe, bezbarwne, z właściwym nieprzyjemnym zapachem. Wytwarza się przy działaniu kw. solnego na aliaż antymonu z cynkiem, oraz przy działaniu wodoru in statu nascendi na jakikolwiek związek antymonowy. Antymonijak płonie fijołkowo niebieskim płomieniem; jeżeli płomień ten ochłodzić, przecinając go np. płytką porcelanową, to spala się tylko wodór, antymon zaś osiada na porcelanie i tworzy ciemno-stalową plamę z metalicznym połyskiem; prowadzony przez rurkę ogrzaną powyżej 400°, antymonijak rozkłada się na wodór i antymon, osiadający w postaci zwierciadła na ogrzanych częściach rurki. To zachowanie się, jak widzimy, jest ściśle także samo, jak arseni-



jaku — oba ciała jednakowo się tworzą i jednakowo rozkładają. Że zaś związki ich prawie zawsze towarzyszą sobie w przyrodzie, przeto w próbie Marsha (porówn. str. 142) zawsze spotykamy się z wątpliwością, czy płamy są arsenowe, czy też antymonowe. Najłatwiejszy środek rozstrzygnięcia téj wątpliwości daje nam roztwór podchlorku sodu, który rozpuszcza płamę arsenową, a nie działa na antymonową.

**Trójchlorek antymonu,  $SbCl_3$ .** Tworzy się przy działaniu właściwej ilości chloru na antymon metaliczny. Jest ciałem krystalicznym, jednak tak miękkim, że rosciera się w palcach, co mu zjednało nazwę masła antymonowego; łatwo topi się i ulatnia, w wilgotnem powietrzu słabo dymi. Z wodą zachowuje się jak chlorek cyny; produktem rozkładu jest tlenochlorek antymonu,  $SbOCl$ , białe ciało zwane proszkiem Algarotha i używane w medycynie.

**Pięciochlorek antymonu,  $SbCl_5$ .** Jeżeli wrzucamy sproszkowany antymon do suchego chloru, albo jeżeli ten gaz prowadzimy nad trójchlorkiem antymonu, powstaje związek  $SbCl_5$ . Jest on płynem lotnym, ma żółtą barwę, dymi bardzo silnie w powietrzu, z wodą gwałtownie rozkłada się na  $HCl$  i kwas  $H_4Sb_2O_7$ . Przy ogrzewaniu ulega dysocjacji na  $SbCl_3$  i  $Cl_2$ , skutkiem czego bywa używany w pracowniach chemicznych jako środek, dostarczający chloru przy wysokiej temperaturze.

Z tlenem daje antymon związki  $Sb_2O_3$ ,  $Sb_2O_4$  i  $Sb_2O_5$ . Pierwszy i trzeci (trój- i pięciotlenek) są bezwodnikami kwasów, pierwszy jest współcześnie i słabą zasadą, a spomiędzy jego soli najlepiej znany jest winian antymonu i potasu (emetyk). Związek  $Sb_2O_4$  właściwie ma skład  $Sb_4O_8$  i stanowi połączenie trójtlenku z pięciotlenkiem ( $Sb_2O_3 + Sb_2O_5$ ).

Z siarką antymon wytwarza wiele związków. **Trojsiarek,  $Sb_2S_3$ ,** jest najpospolitszym minerałem antymonowym. Przedstawia kryształy stalowego koloru z metalicznym połyskiem, albo masy krystaliczne; po przetopieniu wchodzi do handlu pod nazwiskiem antymonu surowego i stanowi materiał pierwotny do otrzymywania wszystkich innych związków antymonu i samego metalu. — **Pięciosiarek,  $Sb_2S_5$ ,** jest proszkiem pomarańczowym, zwanym w aptekach złotą siarką. Oba te związki są bezwodnikami siarkokwasów  $H_3SbS_3$  i  $H_3SbS_4$ ; sól  $Na_3SbS_4$

(sól Schlieppego) stanowi piękne żółte czworościany i używa się w aptekach, gdyż z kwasami wydziela pięciosiarek antymonu ( $2 \text{Na}_3 \text{Sb S}_4 + 6 \text{HCl} = \text{Sb}_2\text{S}_5 + 6 \text{NaCl} + 3 \text{H}_2\text{S}$ ). Znamy wreszcie i wiele związków złożonych z antymonu, tlenu i siarki (tlenosiareków), których mieszaniny odznaczają się nieraz pięknymi barwami czerwonymi i brunatnymi i używają się w malarstwie pod nazwiskiem cynobru antymonowego i kiermesu mineralnego.

Spomiędzy związków bizmutowych w praktyce najczęściej bywa spotykany azotan,  $\text{Bi} (\text{NO}_3)_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ , tworzący się przy działaniu kw. azotnego na metal. Jest on solą pięknie krystalizującą w duże białe tablice i która w małej ilości wody, zakwaszonej kw. azotnym, rozpuszcza się bez zmiany, z większą zaś ilością czystej wody wydziela kwas azotny i tworzy biały nierozpuszczalny azotan zasadowy ( $\text{Bi} (\text{NO}_3)_3 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{HNO}_3 + \text{Bi} (\text{OH})_2 \text{NO}_3$ ). Ten ostatni nazywa się w aptekach magisterium bismuthi i używa się jako lekarstwo, a także, z powodu świetnej białości i własności trwałego przylegania do skóry, bywa używany jako blansz, w którym to zastosowaniu działa bardzo szkodliwie.

## 12) Grupa metali szlachetnych.

Szczególna nazwa nadana tej grupie uzasadnia się tem, że w liczbie tu należących metali spotykamy złoto, od niepamiętnych czasów uznawane za najcenniejszy metal. Na takie uznanie obok istotnych przymiotów złota wpłynęła głównie rzadkość tego ciała i trudność wydobycia go z twardych skał, w jakich jest wkroplone, lub z wielkich mas piasku, z jakimi jego ziarnka są zmieszane. Ponieważ te cechy, równie jak i pewne własności chemiczne dzieli ze złotem kilka innych metali, możemy i im przyznać miano szlachetnych, jakkolwiek w życiu codziennem za takie nie uchodzą i wogóle nawet z nazwiska nie są znane. W grupie tej znajdują się ruten, rod i palad, oraz iryd, platyna, złoto i osm, z których trzy pierwsze stanowią gromadkę bardziej między sobą zbliżonych pierwiastków, podczas gdy cztery ostatnie w jednych względach



bardzo do siebie i do tamtych podobne, w innych różnią się bardzo wyraźnie. Oprócz tego złoto wyróżnia się pomiędzy metalami szlachetnymi swoją wartościowością: zbliża się ono w tym względzie do talu, ponieważ bywa jedno- i trójwartościowe, podczas gdy inne metale mają wartościowość parzystą (II, IV, VI i VIII). Wspólną cechą metali szlachetnych jest ich wielka wytrzymałość wobec zwykłych czynników chemicznych: oprócz paladu, rutenu i osmu, nie łączą się one bezpośrednio z tlenem; kwasy pojedynczo brane nie działają na żaden z tych metali, oprócz paladu, który się rozpuszcza w kw. azotnym; woda królewska (mieszanka kw. azotnego i solnego) oraz inne mieszaniny wydzielające chlor, działają na metale szlachetne, oprócz irydu, który w stanie zbitym opiera się nawet tym czynnikiem. Mieszanki alkaliów z ciałami utleniającymi w wysokiej temperaturze działają na wszystkie metale szlachetne. Wszystkie związki tych metali są nietrwałe: rozkładają się one działaniem ciepła, nawet niewysokiego, z wydzieleniem metalu; częstokroć rozkładają się pod wpływem światła. Związki tlenowe rzadko są zasadami, tak, że znamy zaledwie niewielką tylko liczbę soli metali szlachetnych; wszystkie te metale tworzą tlenki kwasowe. Z powodu wysokiej wartościowości metale te wydają wielką liczbę bardzo skomplikowanych związków. Główne własności metali szlachetnych są zebrane w poniższej tabeliczce:

	Znak	ciężar atomu	ciężar właściwy	punkt topności
ruten . .	Ru	103,5	11,5	wyższy niż platyny
rod . .	Rh	104	11	} równy p. t. platyny
palad . .	Pd	106	15,5	
iryd . .	Ir	193	około 22	wyższy niż platyny
platyna . .	Pt	194,5	21,5	około 2000°
złoto . .	Au	196	19	„ 1200°
	(aurum)			
osm . .	Os	198,5	21,5	wyższy niż irydu.

Wszystkie metale z tej grupy znajdują się w przyrodzie prawie wyłącznie w stanie rodzimym i przytem w niewielkiej ilości. Jedno tylko złoto, od pozostałych pospolitsze, trafia się także w postaci związków (np. z telurem) i aliażów naturalnych (np. ze srebrem, tworząc t. z. electrum). Niekiedy wszyst-

kie metale szlachetne z dodatkiem żelaza, miedzi i w. in. występują razem, tworząc t. z. rudę platynową. Wydobywanie złota w zasadzie polega na mechanicznem oddzieleniu go od towarzyszącej mu skały, przyczem, posiłkując się wysokim c. wł. złota, pokruszoną skałę poddają pewnego rodzaju wyplawianiu (szlamowaniu), wystawiając ją na strumień wody, płynącej z pewną szybkością po równiach pochyłych: lżejsze okruchy zostają przez wodę uniesione dalej, a złoto zbiera się w górnych częściach równi, w zagłębieniach. Oprócz złota, spomiędzy metali szlachetnych bywa na wielką skałę wydobywana platyna, co odbywa się przy pomocy postępowania chemicznego nader skomplikowanego. Większe zapasy rudy platynowej znajdują się tylko w Ameryce i Azji północnej, w Europie jest ona rzadkością (Tilkerode na Harcu); złoto znajduje się częściej i w daleko większej liczbie miejscowości we wszystkich częściach świata — u nas było znajdowane (w małej ilości) w Tatrach. Zajmiemy się tutaj tylko złotem i platyną.

Czyste złoto jest metalem mało co twardszym od ołowiu, wyróżnia się barwą wyjątkową pomiędzy metalami (zółte również — wapień, stront i baryt nie są znane w życiu codziennem) i po wygładzeniu przyjmuje połysk nader świetny, choć mniej silny niż srebro. Odznacza się najwyższym stopniem kowalności i ciągliwości, za dowód czego można przytoczyć, że listek złota malarskiego, t. j. najcieńszej blaszki czystego złota, ma zaledwie  $\frac{1}{10000}$  milimetra grubości, a 1 gram złota może być wyciągnięty w drut długi na 2200 metrów. Złoto malarskie przepuszcza światło zielone. Z powodu miękkości złoto czyste nie może być użyte na wyroby — mieszają je przeto z miedzią lub ze srebrem, przyczem musi być naturalnie zachowana próba (porówn. str. 226). We względzie chemicznym złoto odznacza się nadzwyczajną wytrzymałością, gdyż oprócz chloru, nie łączy się bezpośrednio z żadnym pierwiastkiem niemetalicznym. Rospuszcza się ono łatwo w wodzie królewskiej (która od własności rospuszczania złota otrzymała swą nazwę), ulega także działaniu stopionej mieszaniny wodoru i azotanów alkalicznych, a przy współudziale prądu galwanicznego rospuszcza się w cyjanku potasu. Z powodu takich własności nie zmienia się wcale w powietrzu i może być użyte do przechowywania wielu



ciał chemicznych, które na wszelkie inne materyjały wywierają działanie — przed wprowadzeniem w użycie platyny wyrabiano ze złota tygielki dla pracowni chemicznych. Bardzo często inne metale pokrywają cienką warstewką złota (pozlacają), zarówno dla nadania im ozdobnego pozoru, jak i dla zabezpieczenia od zmian chemicznych. Pozłacanie może być dokonane rozmaitemi sposobami: tak np. przez pocieranie powierzchni danego metalu bardzo rozdrobnionem złotem; przez pokrycie jej amalgamatem złota i oddalenie rtęci przy wysokości temperaturze (pozlacanie w ogniu); przez osadzenie warstwy złota działaniem prądu elektrycznego (pozlacanie galwaniczne) — i ten sposób jest dzisiaj najczęściej używany.

Spomiędzy związków złota wspomnimy o jego chlorniku,  $AuCl_3$ , który otrzymuje się przez działanie wody królewskiej na złoto. Jest to materyja krystaliczna ciemno-żółta, przyciągająca wilgoć z powietrza. W wodzie nader łatwo się rozpuszcza, w wyższej temperaturze traci naprzód część chloru, przechodząc w chlorek,  $AuCl$ , a następnie i resztę, pozostawiając metal. Wielka liczba ciał (mogących się utleniać pod wpływem chloru i wody) z roztworów chlorniku złota wydziela złoto. Metal osiadający wtedy w stanie bardzo podzielonym stanowi proszek w jednych razach brązowy, w innych czerwony. — Tlenek złota,  $Au_2O_3$ , jest bezwodnikiem kwasowym i rozpuszczając się w alkalijach daje sole zwane złotanami. Tlenek,  $Au_2O$ , jest bardzo słabą zasadą, której sole zaledwie są znane. Więcej trwałości przedstawiają sole, zawierające obok złota jaki inny metal: tak tiosiarczan złota i sodu,  $AuNa_3(S_2O_3)_2 + 2H_2O$ , jest związkiem krystalicznym dość trwałym — używają go przy zloceniu galwanicznym i w fotografii.

Platyna jest metalem białym, choć znacznie w tym względzie ustępuje srebru, twardością zbliża się do miedzi, jest ciągliwa jak złoto, lecz o wiele mniej kowalna. Topi się, jak wiadomo, tylko w płomieniu mieszaniny tlenu z wodorem, jednak znacznie poniżej tej temperatury mięknie i daje się skuwać jak żelazo. Z powodu wytrzymałości na działanie ciepła i kwasów używa się na wyrabianie wielu przyrządów naukowych, a niekiedy nawet i fabrycznych (alembiki do dystylacji kw.

siarczanego), przy tem użyciu należy jednak pamiętać, że łączy się ona bezpośrednio z krzemem i węglem i dlatego przyrządy platynowe są uszkodzane przez kopcający płomień i przez popiół. Ulega także działaniu alkaliów gryzących przy ogrzewaniu; nakoniec z wieloma metalami (potasowcami, ołowiem, cyną) tworzy łatwotopliwe aliaże. Za to chlor i woda królewska trudniej działają na nią, niż na złoto. Platyna obficie pochłania rozmaite gazy i to tem obficie, im bardziej jest rozdrobniona. Z wielu związków pod działaniem wysokiej temp. wydziela się ona w postaci t. z. gąbki (hubki) platynowej, to jest masy gąbczastej, niemającej metalicznego pozoru; w innych jeszcze razach wydziela się ona w postaci t. z. czerni czyli sadzy platynowej i w tym stanie jest jeszcze bardziej rozdrobniona aniżeli w gąbce. Czern i gąbka szczególnie obficie pochłaniają gazy, a zwłaszcza tlen, który zagęszczają w sobie i przeto działają jako środki utleniające. Jeżeli na gąbkę platynową skierujemy strumień wodoru, to, ponieważ w porach gąbki znajduje się tlen bardzo zgęszczony, następuje łączenie się tych dwu gazów i płomień. Jeżeli na czern platynową puszczamy małemi kroplami zupełnie bezwodny spirytus, to on się również zapala.

Platyna rozdrobniona z wolna rospuszcza się w wodzie królewskiej, wydając chlornik platyny,  $PtCl_4$ . Jest to ciało krystaliczne brunatne, przyciągające wilgoć z powietrza i bardzo łatwo rospuszczalne w wodzie. Odznacza się skłonnością do tworzenia związków z chlorkami, szczególnież metali potasowych, a także zasad złożonych podobnych do amonu; łączy się również z chlorowodem. We wszystkich tych związkach cząsteczka chlorniku platyny przyłącza dwie cząsteczki obcego ciała, tworząc np.  $PtCl_4 \cdot 2(HCl)$ ,  $PtCl_4 \cdot 2(NH_4Cl)$  i t. p. — Podobne połączenia z chlorkami metali nazywamy chloroplatynianami; wiele z tych chloroplatynianów (potasowy, amonowy i wiele innych) są ciałami trudno rospuszczalnemi i wydzielają się jako osad przy zmieszaniu roztworów części składowych.

Z pozostałych metali szlachetnych wspomnimy palad, odznaczający się własnością pochłaniania olbrzymiej ilości wodoru: 1 objętość paladu pochłania do 940 obj. wodoru, przyczem



powstaje szczególnie związek, z pozoru i własności podobny do alijazów i obdarzony powierzchnością metaliczną. Ogrzany w próżni, związek ten traci wodór, zaś w powietrzu lub tlenie rozgrzewa się sam przez się i wodór spala się w nim na wodę. Palad rospuszcza się w kw. azotnym, wydając azotan,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , którego roztwór bywa niekiedy używany w pracowniach chemicznych.

Wreszcie opis metali szlachetnych zakończymy wzmianką o osmie, szczególnym przez swoją własność bezpośredniego łączenia się z tlenem na czterotlenek osmu,  $\text{Os O}_4$ . Czterotlenek jest ciałem bardzo lotnym i odznacza się niezwykle silnym zapachem, najmocniej ze wszystkich znanych drażniącym nos i oczy. Łatwo odstępuje wszystkim tlen w sobie zawarty szczególnie ciałom organicznym i czerni je przytem, pokrywając cienką powłoką metalu. Bywa używany przy badaniach mikroskopowych. Czterotlenek osmu jest jedynym związkiem prostym, w którym spotykamy pojedynczy atom ośmiowartościowy.

---





CHEMIJA ZWIĄZKÓW WĘGLA

CZYLI

CHEMIJA ORGANICZNA.





Chemija związków węgla najczęściej bywa nazywana chemiją organiczną dla tego, że wielka liczba tych związków wchodzi do składu ciała roślin i zwierząt. Dawniej związki węgla otrzymywano z organizmów albo z produktów ich przemian chemicznych i sądzono, że tworzą się one pod wpływem szczególnej siły, tylko w organizmach istniejącej. Jednakże z postępem czasu nauczono się otrzymywać bardzo wiele związków węgla sposobami, używanymi przy otrzymywaniu związków innych pierwiastków — i wtedy okazało się, że przypuszczenie jakiegś nieznanej siły, rządzącej powstawaniem związków organicznych, jest zupełnie zbyt. Wtedy upaść musiała sztuczna granica pomiędzy chemiją organiczną, rozpatrującą związki węgla, a chemiją nieorganiczną, która zajmuje się pozostałymi pierwiastkami i ich związkami. Pomimo tego nazwa chemii organicznej utrzymuje się dotychczas dla historii związków węglowych i ta część chemii w wykładach i książkach dotychczas bywa oddzielana od chemii pozostałych pierwiastków, a to raz dla tego, że liczba związków węgla jest niezmiernie wielka i zapewne przewyższa liczbę związków innych pierwiastków, skutkiem czego umieszczenie rozdziału o węglu w należytem miejscu wywołałoby wielką nieproporcjonalność w systematycznym wykładzie, a powtóre dlatego, że związki węglowe mają pewną liczbę własności sobie wspólnych, których brakuje związkom innych pierwiastków.

**Rozbiór związków węgla.** Węgiel może być połączony ze wszystkimi pierwiastkami, jednakże w przyrodzie organicznej najczęściej spotykamy związki tego pierwiastku z tlenem, wodorem i azotem, rzadziej — z siarką i fosforem.

W jakimkolwiek związku zawarty węgiel przy dostatecznym silnym utlenieniu wydaje zawsze dwutlenek węgla, czyli zostaje całkowicie spalony. Ponieważ większa część związków węglowych posiada w swym składzie wodór, który przy utlenieniu przechodzi w wodę, przeto drugim produktem spalania związków węglowych bywa zazwyczaj woda. Do najpospolitszych zdarzeń należy, że, oprócz węgla i wodoru, w związku znajduje się jeszcze i tlen. Ogólna metoda rozbioru ciał organicznych, zwana analizą elementarną, polega na ich spalaniu w przyrządzie, w którym dwutlenek węgla i woda mogłyby być zatrzymane. Dany do rozbioru związek węglowy umieszcza się w tym celu w t. zw. rurce spalania, w której prócz tego znajduje się ciało dostarczające przy swym rozkładzie tlenu (tlennik miedzi albo chromian ołowiu); rurka jest z obu stron otwarta i przez jeden otwór bywa dostarczany zupełnie czysty i suchy tlen z odpowiedniego zbiornika (lewa strona rysunku fig. 28), a przez drugi wydzielają się produkty spalania, więc dwutlenek węgla i woda; za tym drugim otworem następuje szereg przyrządów zatrzymujących w sobie produkty spalania (prawa strona rysunku fig. 28), to jest naprzód rurka napełniona kawałkami suchego chlorku wapnia, który pochłania wodę, potem zaś przyrządek „kulkowy“ (Liebiga lub Geisslera), napełniony stężonym roztworem wodoru potasu, który zatrzymuje dwutlenek węgla. Niekiedy za przyrządem kulkowym umieszczają jeszcze aspirator, który wciągając gazy (nadmiar tlenu), może służyć do regulowania spalania. Spalenie wykonywa się w sposób następujący: Ciało dane do rozbioru, jeżeli jest stałym, umieszcza się w małej lódeczce platynowej albo porcelanowej, jeżeli płynem — w kulce szklanej o cienkich ściankach i ściśle waży; równie ściśle waży się rurkę z chlorkiem wapnia i przyrządek kulkowy, każde z osobna; umieszcza się rurkę spalania w piecyku, złożonym z szeregu lampek gazowych i zwolna ogrzewa część jej najdalszą od miejsca, w którym znajdzie się później rozbiorene ciało, przyczem przez rurkę nieustannie przepuszcza się powolny strumień tlenu. Kiedy od strony zważonych przyrządów (z chlorkiem wapnia i potażem gryzącym) rurka spalania doszła już do ciemnej czerwoności, wtedy do przeciwnego jej końca, w którym do  $\frac{1}{4}$  długości ca-



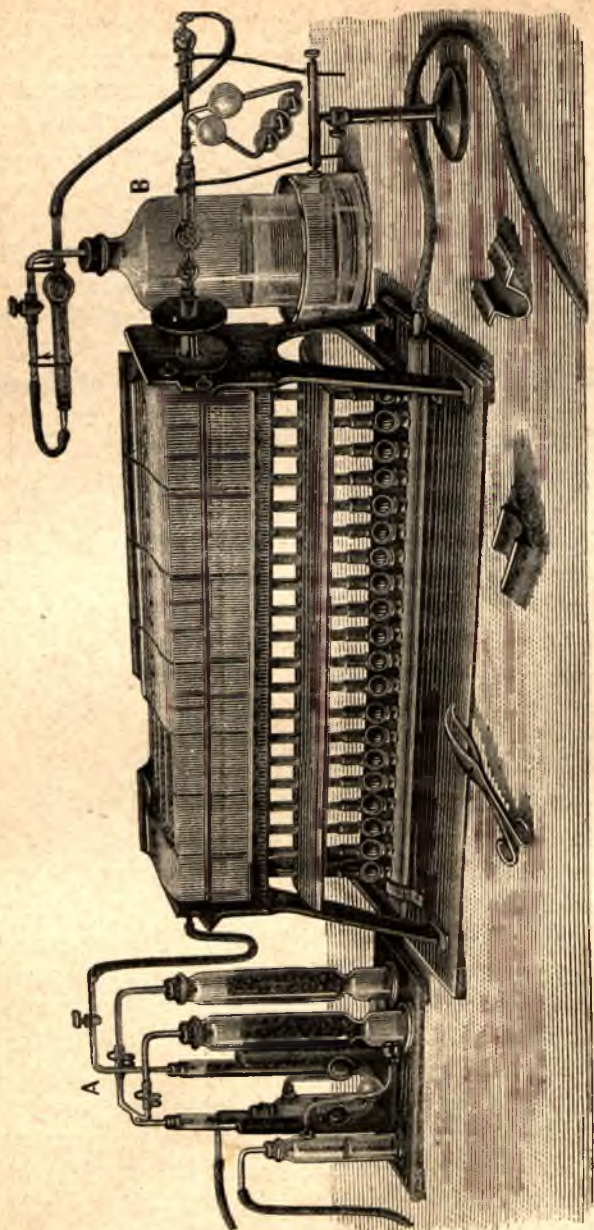


Fig. 28.

lój rurki niema tlenniku miedzi, szybko i ostrożnie wsuwa się łódkę lub kulkę i natychmiast łączy się drugi koniec rurki ze zważonemi przyrządami. Teraz, przy ciągłym strumieniu tlenu, ogrzewanie stopniowo posuwa się w stronę rozbieganego ciała, starając się, żeby spalanie odbywało się zwolna, co poznać można po szybkości, z jaką pęcherzyki gazów przechodzą w przyrządzie kulkowym. Palenie prowadzi się dotąd, dopóki z końca przyrządu kulkowego nie wydziela się czysty tlen, poczem przez cały przyrząd przepuszcza się jeszcze przez czas pewien czyste i suche powietrze. Nakoniec przyrządy zważone odejmuje się i waży.

Przypuśćmy, że do rozbioru użyliśmy ciała płynnego, znanego pod nazwą benzolu, w ilości 0,2173 grama, rurka z chlorkiem wapnia ważyła 26,4537 grama, a przyrząd z wodanem potasu 43,8642 gm. Po ukończeniu spalania waga rurki z chlorkiem wapnia wzrosła do 26,6041 gm., a przyrządu kulkowego do 44,5903 gm. Odejmując pierwsze ważenia (przed spalaniem) od drugich (po spalaniu) przekonujemy się, że skutkiem spalania 0,2173 gm. benzolu utworzyło się 0,1504 gm. wody i 0,7351 gm. dwutlenku węgla. Wiemy, że 18 gm. wody zawiera w sobie 2 gm. wodoru i 16 gm. tlenu, zaś 44 gm. dwutlenku węgla składa się z 12 gm. węgla i 32 gm. tlenu. Rozwiązując proporcje:

$$18 : 2 = 0,1504 : x \quad \text{i} \quad 44 : 12 = 0,7351 : y,$$

otrzymujemy z pierwszej ilość wodoru  $x = 0,0167$  gm., a z drugiej ilość węgla  $y = 0,2005$  gm., które są zawarte w 0,2173 gm. benzolu. Stąd łatwo obliczyć, że skład procentowy benzolu wyraża się przez 92,3% węgla i 7,7% wodoru.

Gdybyśmy do rozbioru wzięli kwas bursztynowy, znaleźlibyśmy tylko 40,67% węgla i 5,08% wodoru. Ponieważ wszystkie własności kwasu bursztynowego wskazują, iż składa się on z węgla, wodoru i tlenu i niezego więciej, przeto resztę do stu 54,25% uznajemy za tlen i w taki sposób, to jest przez różnicę, oznacza się zawsze ilość tlenu w ciałach organicznych. Azot wydziela się w stanie wolnym i mierzy jego objętość, albo przeprowadza w amonijak; siarkę i fosfor zapomocą utlenienia drogą mokrą, to jest przez działanie kwasu azotnego



lub trójtlenku chromu, przeprowadza się w kwasy siarczany i ortofosfory; chlorowce przez ogrzewanie z kw. azotnym i azotanem srebra przeprowadzają się w związki srebra z chlorowcami; nakoniec, jeżeli związek węglowy zawiera w sobie metale, te ostatnie po spaleniu pozostają jako część niepalna, tworząc węglany, tlenki, a metale szlachetne wydzielają się w stanie metalicznym.

Z rezultatów rozbioru elementarnego musimy teraz przejść do wzorów chemicznych. W składzie benzolu znajduje się 92,3% węgla i 7,7% wodoru, ponieważ zaś jednostką ciężaru atomowego jest wodór, to biorąc jego ilość w 100 cz. na wagę benzolu za jedność, otrzymamy skład benzolu, wyrażony w tem przypuszczeniu, że w jego cząsteczce znajduje się 1 atom wodoru. Jeżeli 92,3 podzielimy przez 7,7, otrzymamy na iloraz 12, to jest ciężar 1 atomu węgla. Wypada więc z powyższego, że liczba atomów węgla do liczby atomów wodoru w benzolu ma się jak 12 : 1. — Jaka jest wielkość bezwzględna tój liczby, o tem z rozbioru elementarnego sądzić nie możemy, bo łatwo zauważyć, że stosunki procentowe pozostaną też same, czy przyjmiemy, że skład benzolu wyraża się przez CH, czy przez  $C_2H_2$ ,  $C_3H_3$  itd. Z dawniejszego jednak wykładu (porówn. str. 93) pamiętamy, że kontrolę składu atomowego cząsteczki znaleźć możemy w gęstości pary danego związku, odniesionój do wodoru. W istocie, liczba wyrażająca ową gęstość, pomnożona przez 2, wprost daje nam ciężar cząsteczki. Ponieważ benzol jest ciałem przechodzącym w parę bez rozkładu, zatem gęstość jego pary oznaczyć łatwo: z doświadczenia wypada ona = 39, co mnożąc przez 2, otrzymujemy 78 jako ciężar cząsteczki benzolu. Ta ostatnia liczba składa się widocznie z  $6 \times 12$  części węgla i  $6 \times 1$  części wodoru i skład cząsteczki benzolu wyraża się przez  $C_6H_6$ .

Gęstość pary jednakże może być oznaczona tylko dla ciał lotnych i wogóle niezmiennających się przy ogrzewaniu. W wielu przeto razach musimy odwoływać się do pomocy innych wskazówek, między którymi najważniejszą jest zbadanie składu związków, które od badanego w jakikolwiek sposób zostały wyprowadzone. Tak np. rozbiór nie daje nam pewności, czy kwas bursztynowy (patrz wyżej) ma skład  $C_2H_3O_2$ , czy  $C_4H_6O_4$ ,

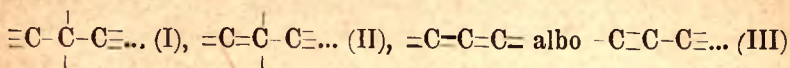
$C_6H_5O_6$ , lub może jeszcze bardziej złożony, — wiemy jednak, że jest on kwasem dwuzasadowym; przygotowujemy więc sól obojętną tego kwasu np. srebrną i poddajemy ją rozbirowi. Wypada nam, że 100 cz. tej soli składa się z 14,46% C, 1,20% H, 65,06% Ag i 19,28% O. Postępując tak, jak przy benzolu, to jest biorąc ilość wodoru za jednostkę, otrzymujemy dla srebra liczbę 54, dla węgla 12, a dla tlenu 16; lecz 54 jest połową c. at. srebra, gdy zaś sól obojętna kw. bursztynowego (dwuzasadowego) musi zawierać 2 at. (jednowartościowego, porówn. str. 227) srebra ( $2 \times 108 = 4 \times 54$ ), zatem powyżej przytoczone liczby należy pomnożyć przez 4, a wtedy wzór obojętnego bursztynianu srebra przyjmie postać  $C_4H_4Ag_2O_4$ , a sam kwas bursztynowy  $C_4H_6O_4$ .

Szczególny charakter węgla w związkach organicznych. Widzieliśmy już, że węgiel jest pierwiastkiem czterowartościowym (porówn. str. 154), skutkiem czego przyciąganie chemiczne 1-go atomu tego pierwiastku zostaje całkowicie zaspokojone przez przyłączenie 4 atomów wodoru. Lecz atomy węgla są obdarzone szczególną własnością łączenia się między sobą w łańcuchy, przyczem pewna tylko część ich powinowactwa zostaje zużyta na wzajemne połączenie. Ta własność jest wprawdzie znana i dla innych pierwiastków wielowartościowych, lecz w stopniu daleko niższym niż dla węgla. Skutkiem tej własności w związkach węglowych, zawierających więcej niż 1 atom węgla, znajdują się zawsze podobne łańcuchy, które stanowią jakoby szkielet, rusztowanie całego związku. W rzeczy samej nie znamy ani jednego związku węgla z 1 atomem tego pierwiastku w cząsteczce, w którym węgiel występowałby z inną wartościowością, aniżeli 4 razy większą od 1 at. wodoru (wyjątek stanowi tlenek węgla, CO), a wzór najogólniejszy takich związków daje się wyrazić przez  $CX_4$ , gdzie X ma znaczenie 1 atomu jakiegokolwiek pierwiastku 1-wartościowego,  $X_2$  — 1 at. pierwiastku 2-wartościowego itp. Ale przy 2 at. węgla w cząsteczce już sposób połączenia tych atomów może być rozmaity: Oznaczając jednostki wartościowości przez kreski, mamy dla  $C_2$

$\equiv C-C \equiv$  . . . . . (I),  $=C=C=$  . . . . . (II) i  $-C \equiv C-$  . . . . . (III).



W przypadku (I) 2 atomy węgla straciły na wzajemne połączenie się  $\frac{1}{4}$  część swego powinowactwa i łańcuch rozporządza 6 jednostkami wolnego przyciągania chemicznego, jest więc 6-wartościowy, a związki, jakie wytworzyć może, wyrażają się przez wzór ogólny  $C_2X_6$ . W przypadku (II) na tej samej zasadzie łańcuch z 2 at. węgla jest czterowartościowy i daje związki  $C_2X_4$ . W przypadku (III) nakoniec mamy łańcuch 2-wartościowy i wzór ogólny związków  $C_2X_2$ . W miarę tego, jak do składu związku wchodzi coraz większa liczba atomów węgla, sposoby łączenia się ich w łańcuchy mogą się jeszcze urozmaicać przez to, że jedne z nich tracą większą, inne mniejszą część swego powinowactwa na wzajemne połączenie. Tak dla łańcuchów z 3 at. C mamy:

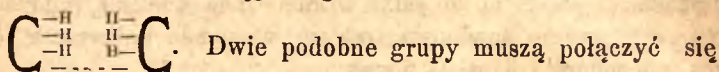


3 więc at. węgla dają 8-wartościowy (I), 6-wartościowy (II) i dwa 4-wartościowe łańcuchy (III), a odpowiednio do tego związki, w których znajdują się podobne łańcuchy, wyrażają się przez wzory ogólne  $C_3X_8$ ,  $C_3X_6$  i  $C_3X_4$ .

Łańcuch węglowy stanowi w każdym związku część najtrwalszą. To wszystko, co z atomami węgla jest połączone, z mniejszą lub większą łatwością ulega zastąpieniu i to tak dalece, że mając jeden tylko związek z pewną liczbą atomów węgla w cząsteczce, możemy z niego otrzymać całe mnóstwo innych związków z taką samą liczbą atomów węgla. Dlatego wszystkie związki organiczne, zawierające jednakową liczbę atomów węgla, stanowią naturalną grupę, a biorąc najprostszy z nich za punkt wyjścia, wszystkie inne możemy uważać za pochodzące od niego. Za najprostsze dla wielu przyczyn uważamy związki węgla z wodorem czyli węglowodory — i na ich przykładzie najłatwiej nam będzie objaśnić to, co nazywamy budową chemiczną związków węgla.

**Budowa węglowodorów.** Najprostszym węglowodorem jest metan,  $CH_4$ , związek, w którym cała ilość powinowactwa węglowego jest nasycona przez wodór. Widoczna konieczność nie pozwala nam wątpić, że budowa metanu musi być wyrażona

przez  $\begin{array}{c} \text{---H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{---H} \\ | \\ \text{---H} \end{array}$ . Atom wodoru w metanie łatwo może być zastąpiony przez atom chlorowca, np. jodu, przyczem tworzy się związek  $\text{CH}_3\text{J}$ , zwany jodkiem metylu. Grupa  $\text{CH}_3$  w tym związku i w ogólności nazywa się metylem. Dwie cząsteczki jodku metylu, tracąc razem 2 atomy jodu (np. pod działaniem cynku metalicznego, który wydaje wtedy jodek cynku,  $\text{ZnJ}_2$ ), pozostawiają dwie wolne grupy metylowe, niemogące jednak istnieć w stanie wolnym, ponieważ mają po  $\frac{1}{4}$  części nienasyconego powinowactwa węglowego:

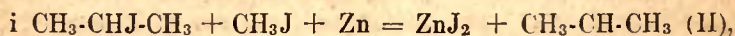
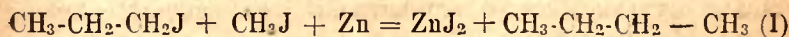


Dwie podobne grupy muszą połączyć się ze sobą wolnymi jednostkami powinowactwa, jak wskazano na wzorze linią kropkowaną, a wtedy utworzy się związek  $\text{C}_2\text{H}_6$ , zwany etanem. Sposób tworzenia się tego związku dowodzi, że budowa jego nie może być inna, jak wyrażona w powyższym wzorze. Z etanu możemy otrzymać jodek etylu,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ , którego budowa wyraża się widocznie przez  $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{J}$ . Mięszanina 1 cząsteczki  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  z 1 cząsteczką  $\text{CH}_3\text{J}$  pod działaniem cynku traci jod i wydaje  $\text{C}_2\text{H}_5\text{---CH}_3$  czyli  $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_3$ , nowy węglowodór zwany propanem. Z propanu, jak i z poprzednich węglowodorów można otrzymać związek, w którym na miejsce wodoru weszł chlorowiec. Przypatrując się jednak wzorowi propanu:  $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_3$ , łatwo zauważyć możemy, że z niego, drogą zastąpienia wodoru przez chlorowiec, np. przez jod, mogą być wyprowadzone dwa wzory:  $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{J}$  (I) i  $\text{CH}_3\text{---CHJ---CH}_3$  (II). W pierwszym z nich atom jodu jest połączony z atomem węgla, przy którym znajdują się dwa atomy wodoru, w drugim jod znajduje się przy węglu, mającym tylko 1 at. wodoru, a prócz tego w I wzorze jest tylko jedna grupa metylowa, w II zaś dwie takie grupy, zato wzór I ma grupę  $\text{CH}_2$ , której zupełnie brakuje wzorowi II. Któryż z tych wzorów jest właściwszy, któremu oddamy pierwszeństwo, pragnąc wyrazić skład związku, tworzącego się przez zastąpienie w propanie wodoru jodem? Doświadczenie okazuje, że oba te wzory są nam potrzebne, gdyż w rzeczywistości istnieją dwa związki składu  $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ , tworzące się z propanu przez zastąpienie



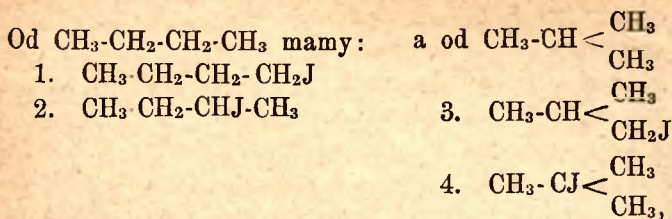
wodoru jodem. Doświadczenie wykazuje także, iż więcej nad dwa podobnych związków otrzymać nie można, a że i na piśmie innych już wzorów dla nich wyprowadzić niepodobna, przeto musimy przyjąć, że one w istocie różnią się między sobą położeniem jodu względem węgla i wodoru. Mówiąc to, bynajmniej nie mamy na myśli, żeby atomy tych pierwiastków tworzyły w przestrzeni taką figurę, jaką im wzór nasz wskazuje, przeciwnie — wyraźnie zaznaczamy, że o ich rozmieszczeniu istotnem nie wiemy, a nawet, gdybyśmy wiedzieli, nie moglibyśmy go wyrazić na płaszczyźnie (na papierze), ponieważ cząsteczka każda jest bryłą i ma trzy wymiary geometryczne. Wzory powyższe są tylko wynikiem konieczności odróżniania w symbolistyce chemicznej związków o jednakowym składzie a odmiennych własnościach, a kształt ich opiera się na zestawieniu ze sobą wszystkich przemian chemicznych, jakim ulegać mogą oznaczane w taki sposób ciała. W rzeczy samej ze związku  $\text{CH}_3\text{—CHJ—CH}_3$  przy stosownem postępowaniu możemy otrzymać dwie cząsteczki, zawierające w sobie  $\text{CH}_3$ , gdy ze związku  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{J}$  możemy otrzymać tylko jedną taką cząsteczkę.

Związki o jednakowym składzie a odmiennych własnościach nazywamy izomerycznemi. Z propanu przez zastąpienie 1 atomu H jodem otrzymujemy dwa związki izomeryczne:  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{=CH}_2\text{J}$ , jodek propilu i  $\text{CH}_3\text{—CHJ—CH}_3$ , jodek izopropilu. Rzecz naturalna, że biorąc cząsteczkę jednego lub drugiego, mieszając z cząsteczką jodku metylu i odejmując jod, dojdziemy do do dwu izomerycznych między sobą węglowodorów kwartanów składu  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ :

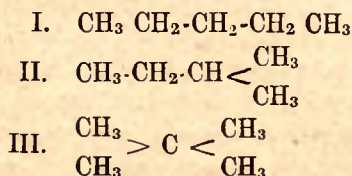


ponieważ przy tym sposobie tworzenia się węglowodorów grupa  $\text{CH}_3$  zawsze wchodzi na miejsce poprzednio przez jod zajmowane.

Prowadząc dalej podobne rozumowanie, widzimy, że dwa kwartany, których wzory przytoczyliśmy powyżej, dają początek czterem jodkom kwartyłu izomerycznym między sobą.



zastępując zaś jod metylem, otrzymujemy trzy izomeryczne między sobą węglowodory pentany  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ , a mianowicie:



Na przykładzie pentanów możemy podać próbę terminologii węglowodorów. Pierwszy z nich (I) jest jakoby I kwartanem, w którym na miejsce 1 at. H w jednej z grup  $\text{CH}_3$  weszła nowa grupa metylowa: nazywamy go przeto metylokwartanem; składa się on z łańcucha grup  $\text{CH}_3$  i  $\text{CH}_2$ , rozłożonych tak, że grupy  $\text{CH}_3$  zajmują miejsca skrajne, a  $\text{CH}_2$  pośrednie, takie zaś ugrupowanie nazywamy normalnem i węglowodór może także nazywać się pentanem normalnym. Drugi pentan (II) wyprowadza się również od normalnego kwartanu, lecz zawiera w sobie grupę  $\text{CH}$ , ugrupowanie więc jego jest już, jak powiadamy, drugorzędowe; tworzy się on wprawdzie bezpośrednio z kwartanu, lecz w ugrupowaniu jego możemy odróżnić część  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}$ , która jest jakoby propanem, pozbawionym 2 at. H; ponieważ zaś na ich miejsce weszły 2 grupy  $\text{CH}_3$ , możemy więc węglowodór II nazwać dwumetylopropanem. Nakoniec III pentan C ( $\text{CH}_3$ )<sub>4</sub> ma w sobie 1 at. C niezwiązany bezpośrednio z wodorem, lecz tylko z grupami węglowodornymi; takie ugrupowanie nosi nazwę trzeciorzędowego; sam zaś węglowodór jest jakgdyby metanem, w którym miejsce wszystkich 4 at. H zajęły grupy metylowe — nazywamy go przeto czterometylometanem.



Przez kolejne zastępowanie atomów wodoru grupami metylowymi dochodzimy do coraz bardziej złożonych węglowodorów, a w miarę tego, jak zwiększa się liczba atomów węgla — wzrasta także ilość możliwych wypadków izomeryi. Co się tyczy jednak sposobów ugrupowania atomów węgla i wodoru, to powyższe wzory izomerycznych pentanów wyczerpują je w zupełności. Możemy więc wszystkie węglowodory, wyprowadzone od metanu przez kolejne zastępowanie wodorów grupami metylowymi, podzielić na normalne, drugo- i trzeciorzędowe. Ponieważ zaś związki węglowe wogóle wyprowadzają się od węglowodorów przez zastępowanie w nich wodoru rozmaitemi pierwiastkami i grupami złożonemi, przeto i wszystkie związki pochodzące od tych węglowodorów dają się przedstawiać za pomocą takich samych wzorów budowy i mogą być podzielone na normalne, drugo i trzeciorzędowe. Rzecz naturalna, że w związkach bardziej złożonych może być ugrupowanie mieszane, np. normalne i drugorzędowe, drugo i trzeciorzędowe itp.

Przypominamy sobie, że atomy węgla mogą się łączyć w łańcuchy więcej niż  $\frac{1}{4}$  częścią swego powinowactwa. Łańcuch z dwu atomów węgla złożony w tym ostatnim wypadku rozporządza już tylko czterema jednostkami powinowactwa i najprostszy węglowodór tego rodzaju ma skład  $C_2H_4$ , a budowę  $H_2C = CH_2$ , jest to tak zwany etylen. Jak od metanu przez kolejne zastępowanie atomów wodoru grupami metylowymi wyprowadza się cały szereg węglowodorów sposobem powyżej wskazanym, tak również od etylenu możemy przejść do związków węgla z wodorem coraz bardziej złożonych. Zastępując 1 at. H grupą metylową, otrzymujemy  $C_2H_3 - CH_3$  czyli  $C_3H_6$ , propilen, którego budowa da się wyrazić przez wzór  $CH_2 = CH - CH_3$ . Dalszym wyrazem tego nowego szeregu węglowodorów będzie kwartylen,  $C_4H_8$ , który już może mieć trzy izomeryczne wypadki budowy. Widzimy, że w tym szeregu izomeryja zaczyna się wcześniej, aniżeli w węglowodorach pochodzących od metanu. — Zupełnie podobne stosunki istnieją w trzecim szeregu węglowodorów, w którym pierwszym wyrazem jest acetylen,  $C_2H_2$ , z budową  $HC \equiv CH$ . W acetylenie dwa atomy węgla tracą na wzajemne połączenie się w łańcuch  $\frac{3}{4}$  części swojego powinowactwa chemicznego.

**Homologija, izologija, heterologija.** Porównajmy ze sobą węglowodory, pochodzące od metanu, niezwracając uwagi na ich budowę, lecz tylko na ilość atomów węgla, zawartych w cząsteczce. Etan,  $C_2H_6$ , różni się od metanu,  $CH_4$ , o 1 at. C i 2 at. H; propan,  $C_3H_8$ , różni się od etanu o 1 at. C i 2 at. H; różnica ta musi się powtarzać i w dalszym ciągu, gdyż, jak widzieliśmy, każdy węglowodor następny tworzy się z poprzedniego przez zastąpienie 1 at. H grupą  $CH_3$ , przyczem widocznie węglowódor poprzedni traci 1 at. H, a natomiast zyskuje  $CH_3$ , czyli wogóle zyskuje  $CH_2$ . Ta grupa  $CH_2$  nazywa się różnicą homologiczną, a cały szereg węglowodorów; w którym ona powtarza się stale — szeregiem homologicznym. Łatwo zauważyć, że taż sama różnica homologiczna  $CH_2$  znajduje się pomiędzy sąsiednimi wyrazami szeregu etylenowego, oraz acetylenowego, tak, że i te szeregi są homologiczne. Zestawmy je teraz w tabliczce:

$CH_4$  metan

$C_2H_6$  etan

$C_2H_4$  etylen

$C_2H_2$  acetylen

$C_3H_8$  propan

$C_3H_6$  propilen

$C_3H_4$  propenilen (alilen)

$C_4H_{10}$  kwartan

$C_4H_8$  kwartylen

$C_4H_6$  kwartenilen (krotonilen)

$C_5H_{12}$  pentan

$C_5H_{10}$  pentylen

$C_5H_8$  pentenilen (walerylen)

$C_6H_{14}$  heksan

$C_6H_{12}$  heksylen

$C_7H_{16}$  heptan

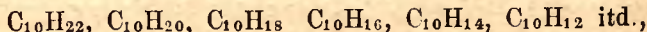
i t. d. aż do węglowodorów z 30 atomami C w cząsteczce. Widzimy, że różnica homologiczna, powtarzając się stale i jednostajnie we wszystkich szeregach węglowodorów, pozwala wyprowadzić dla każdego z tych szeregów wzór ogólny, coś w rodzaju algebrycznego wyrażenia, przedstawiającego skład chemiczny tych związków. W istocie, jeżeli przez  $n$  oznaczymy liczbę atomów węgla, zawartych w którymkolwiek węglowodorze z szeregu metanowego, to liczba atomów wodoru wyraża się przez  $2n + 2$ . Dlaczego tak jest, łatwo widzieć, biorąc jakikolwiek węglowódor, np. pentan normalny,  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$  i zwracając uwagę na to, że w nim każdy at. C jest połączony z 2 at. H, oprócz dwu skrajnych at. C, które mają nadto po 1 at. H. Tak więc wzór ogólny węglowodorów szeregu metanowego jest  $C_nH_{2n+2}$ . Porównywając teraz węglowodory



etylenowe z metanowemi, widzimy, że przy tój samėj liczbie at. C mają one mniej o 2 at. H, ich zatem wzór ogólny będzie  $C_nH_{2n}$ . Nakoniec w szeregu acetylenowym ilość wodoru jest stosunkowo jeszcze mniejsza dla każdego poszczególne związku i to mniejsza znowu o 2 atomy w porównaniu z węglowodora-  
mi etylenowemi, tak, że węglowodory acetylenowe wyrażają się przez wzór ogólny  $C_nH_{2n-2}$ .

Rozpatrzyliśmy nieco szczegółowiej trzy szeregi homologiczne:  $C_nH_{2n+2}$ ,  $C_nH_{2n}$  i  $C_nH_{2n-2}$ . Takich szeregów znamy jednak daleko więcej. Bezpośrednio za węglowodora-  
mi acetylenowemi należy się miejsce węglowodoram ogólnego wzoru  $C_nH_{2n-4}$ , zwanym terpenami, których przedstawicielem może być znany olejek terpentynowy,  $C_{10}H_{16}$ . Dalej uszykować należy niezmiernie ważny szereg węglowodorów benzolowych,  $C_nH_{2n-6}$ , w którym spotykamy benzol czyli benzynę,  $C_6H_6$ . Z kolei pójdą szeregi  $C_nH_{2n-8}$ ,  $C_nH_{2n-10}$  i t. d. Wszystkie one są szeregami homologicznymi i we wszystkich, pomiędzy dwoma sąsiednimi wyrazami, powtarza się różnica homologiczna  $CH_2$ .

Jeżeli teraz uszykujemy nasze węglowodory w taki sposób, żeby związki z jednakową liczbą atomów węgla w cząsteczce stały obok siebie, np.:



to spostrzemy, że w miarę tego im do dalszego szeregu należy węglowodór, posiada w swym składzie coraz mniej wodoru. Różnica jest i tu zupełnie prawidłowa i wynosi 2 at. H. Nazywamy ją różnicą izologiczną, a wypisany szereg węglowodorów nosi nazwę szeregu izologicznego z 10 at. C.

Wspominaliśmy już kilkakrotnie mimochodem, że związki węglowe teoretycznie (a w znacznej części i doświadczalnie) tworzą się z węglowodorów, przez zastąpienie pewnej liczby at. H atomami innych pierwiastków albo grupami z podobnych atomów złożonemi. Tak np. biorąc etan,  $C_2H_6$  i zastępując w nim 1 at. H chlorowcami, otrzymujemy związki:  $C_2H_5Cl$ , chlorek etylu,  $C_2H_5Br$ , bromek etylu,  $C_2H_5J$ , jodek etylu; takiego samego zastąpienia może dokonać grupa hydroksylowa, (HO), przyczem tworzy się  $C_2H_5(OH)$  — alkohol etylowy;

grupa (SH) wydaje w podobnym razie merkaptan etylowy,  $C_2H_5(SH)$ ; grupa amidowa ( $NH_2$ ) daje etyljak,  $C_2H_5(NH_2)$  i t. d. Znajomość węglowodorów i stosunków, jakie łączą dany związek z pewnym węglowodorem, pozwala nam łatwo odgadnąć budowę każdego z tych związków. Tak, biorąc raz jeszcze za przykład dwa izomeryczne kwartany:  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$

i  $CH_3-CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ , przypominamy sobie, że z nich można otrzy-

mać cztery izomeryczne jodki kwartyłu, jeżeli zaś w tych ostatnich zastąpimy 1 at. J przez grupę (OH), powstaną cztery izomeryczne alkohole kwartyłowe, tyleż kwartylijaków i t. d. Pierwiastki wyższej wartościowości zastępują więcej niż 1 at. H: tak np. tlen zastępuje jednym swoim atomem dwa atomy wodoru. Przy tem zastąpienie może być dokonane albo w jednej cząsteczce węglowodoru (np. z  $C_2H_6$  tworzy się  $C_2H_4O$ , tlenek etylenu), albo też w kilku cząsteczkach (np. z 2  $CH_4$  tworzy się  $CH_3-O-CH_3$ , eter dwumetyłowy). W związkach węglowych, zawierających w swym składzie pierwiastki wielowartościowe, oprócz izomeryi zależnej od budowy samych odnośnych węglowodorów, zdarzają się przykłady innego jeszcze rodzaju izomeryi, zależnej od pierwiastków albo grup zastępujących wodór. Tak np. wzór  $C_2H_6O$  odpowiada zarówno alkoholowi etylowemu z budową  $CH_3-CH_2(OH)$ , jak i eterowi dwumetyłowemu z budową  $CH_3OCH_3$ . Alkohol etylowy i eter dwumetyłowy różnią się pomiędzy sobą daleko bardziej, aniżeli dwa izomeryczne węglowodory, alkohole lub etery, gdyż różnią się, jak powiadamy, swoją funkcją chemiczną — jedno z tych ciał jest alkoholem, a drugie eterem. Taką izomeryją oznaczamy zwykle nazwiskiem metameryi. — Widzimy z tego, że ze względu na izomeryją i metameryją, skład związków węglowych musi być przedstawiany konieczniam zapomocą wzorów, wyrażających ich budowę chemiczną.

Jeżeli, niezwracając uwagi na izomeryją i metameryją, przedstawimy sobie szereg związków, utworzonych przez zastąpienie wodoru w jednym i tym samym węglowodorze rozmaitemi pierwiastkami i grupami, to wspólną własnością ich wszystkich będzie jednakowa liczba atomów węgla w cząsteczce. Taki szereg nosi nazwę heterologicznego, np.:



$C_6H_6$ , benzol,  $C_6H_5(OH)$ , fenol,  $C_6H_5Cl$  chlorobenzol,  $C_6H_4Br_2$ , dwubromobenzol,  $C_6H_3J_3$ , trójjodobenzol,  $C_6H_5(NH_2)$ , anilina itp.

Mając na pamięci to, co powiedziano o homologii, izolologii i heterologii, łatwo możemy dojść do klasyfikacji związków węglowych, która właśnie opiera się na trzech wymienionych zasadach. Klasyfikacja zaś jest tutaj ważniejsza zapewne niż gdziekolwiek, ponieważ miejsce w niej znaleźć może tylko związek zupełnie dobrze zbadany co do swój budowy chemicznej. Pozostaje wszakże pewna liczba materyj, co do budowy których jesteśmy jeszcze w zupełnej niepewności. Do liczby tej należą, między innymi, związki najważniejsze dla życia organizmów, np. tak zwane ciała białkowate.

## a) Związki węgla z wodorem.

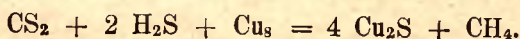
### Węglowodory.

#### 1. Węglowodory szeregu metanowego.

Do szeregu węglowodorów metanowych należy znaczna liczba związków węgla z wodorem, z których wiele znajduje się w przyrodzie w stanie gotowym. Tak np. najpierwszy wyraz tego szeregu, metan,  $CH_4$ , wchodzi do składu mieszaniny gazów, tworzących się przy powolnym rozkładzie ciał roślinnych bez przystępu powietrza, wiele zaś innych znajdujemy w t. z. oleju skalnym, z którego wydzielają naftę przez dystalację, oraz wosku ziemnym, z którego przygotowują parafinę. Olej skalny i wosk ziemny są produktami bardzo rozpowszechnionymi w naturze i u nas znajdują się nader obficie w Galicyi wschodniej. — Ponieważ metan wydziela się w miejscach bagnistych, gdzie rośliny gniją pod wodą, nazywają go także gazem błotnym, a cały szereg węglowodorów — szeregiem gazu błotnego; nazywają także szereg ten naftowym albo parafinowym.

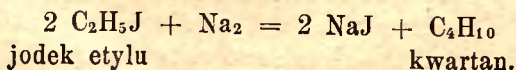
Węglowodory parafinowe są to związki zupełnie nasycone: całą ilość wolnego powinowactwa węglowego nasyca w nich wodór; dlatego też są one związkami trwałemi i niezdolnemi do łączenia się z czemkolwiek. Są one całkowicie obojętne — ani kwasowych, ani zasadowych własności nie okazują ani śladu. Łatwo ulegają tylko reakcyjom zastąpienia wodoru przez chlorowce i zwłaszcza przez chlor. Czynniki utleniające działają na nie trudno i w razie, jeżeli są bardzo energiczne, pospolicie rozrywają cząsteczkę, dając najprostsze produkty utlenienia. W ich własnościach fizycznych, obok wielkiego podobieństwa pomiędzy pojedynczemi wyrazami szeregu, widzimy zupełnie prawidłowe stopniowanie, którego przyczyną jest stan skupienia — gazowy dla najprostszyc, płynny dla średnich stały dla najbardziej złożonych wyrazów szeregu.

Nie otrzymano dotychczas ani jednego węglowodoru metanowego przez bezpośrednie połączenie pierwiastków. Przy rospuszczaniu surowizny żelaznej w słabym kwasie siarczanym lub solnym, węgiel z surowizny i wydzielający się wodór spotykają się ze sobą in statu nascendi i łączą, tworząc mieszaninę związków, w której znajdują się i węglowodory naftowe. Mieszanina siarkowodoru z parą siarku węgla, przechodząc nad rozżarzoną miedzią metaliczną, daje siarek miedzi i metan:

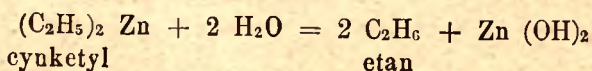


Ponieważ zaś z metanu, drogą już wyżej wskazaną, można przejść do wyższych węglowodorów tego szeregu, przeto wszystkie one mogą być otrzymane z ciał nieorganicznych. Co do praktycznych sposobów otrzymywania, wspomnimy o najważniejszych:

1) Działanie metali (Na, Zn, Cu, Ag) na produkty zastąpienia wodoru przed jod w węglowodorach naftowych:

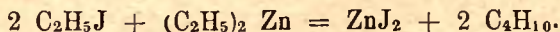


2) Działanie wody na związki organiczne metali:

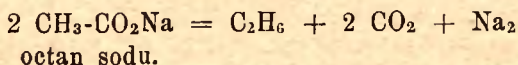




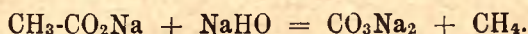
3) Działanie związków organicznych metali na produkty zastąpienia wodoru przez chlorowce w węglowodorach naftowych:



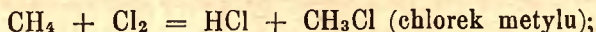
4) Roskład elektryczny soli kwasów organicznych:



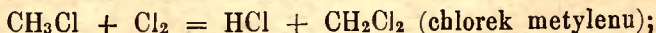
5) Działanie alkaliów gryzących na sole kw. org. w wyższej temperaturze:



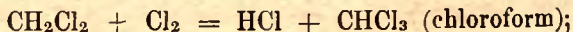
**Metan, CH<sub>4</sub>.** Tworzy się na dnie wód stojących, gdzie gnieje roślinność w mule i przy poruszeniu dna wydobywa się z wody, pomieszany z innymi gazami; tworzy się także w pokładach węgla kamiennego (nasze kopalnie węgla są jednak od niego wolne). Nakoniec wydobywa się ze źródeł nafty i znajduje się w gazie oświetlającym. Jest gazem bez barwy, smaku i woni, prawie o połowę lżejszym od powietrza, 8 razy cięższym od wodoru. Należy do najtrudniej skraplających się gazów. Zapalony, płonie bladym płomieniem; zmieszany z 2 objętościami tlenu, przy zapaleniu wybucha bardzo gwałtownie; mieszaniny jego z powietrzem są przyczyną okropnych wybuchów w kopalniach węgla kamiennych. Zmieszany z równą obj. chloru pod wpływem światła dziennego ulega podstawieniu:



tworzący się skutkiem zastąpienia chlorek metylu z nową równą obj. Cl zachowuje się podobnie jak metan:



chlorek metylenu ulega téjże samej reakcyi z nową ilością chloru:



nakoniec chloroform w tychże samych warunkach wymienia ostatni swój atom wodoru na chlor:



Etan,  $\text{C}_2\text{H}_6$  czyli  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ . Obok metanu znajduje się w gazach, wydzielających się ze źródeł nafty, a także i w gazie oświetlającym. Jest również bezbarwnym i bezwonnym gazem i równie trudno się skrapla. W zachowaniu się chemicznem zupełnie podobny do metanu.

Propan,  $\text{C}_3\text{H}_8$  czyli  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ . Od dwu poprzednich różni się we względzie fizycznym tem tylko, że łatwiej się skrapla, gdyż około  $-20^\circ$  przy zwykłym ciśnieniu.

Kwartany,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ . Normalny kwartan,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ , zwany także butanem, jest gazem, który już przy  $+1^\circ$  skrapla się pod zwykłym ciśnieniem. Izokwartan,  $\text{CH}_3\text{.CH(CH}_3)_2$ , zwany także trójmetylometanem, skrapla się dopiero przy  $-17^\circ$ .

Pentany,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ . Trzy izomeryczne węglowodory tego składu pomiędzy sobą różnią się, podobnie jak kwartany, głównie stopniem lotności:

pentan normalny, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{CH}_3$	wre przy $39^\circ$
izopentan, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3)_2$	„ „ $30^\circ$
czterometylometan, $\text{C(CH}_3)_4$	„ „ $9,5^\circ$ .

Widzimy z tego — i to powtarza się stale dla wszystkich związków węgla — że budowa wpływa na punkt wrzenia w taki sposób, że związki normalne wrą wyżej od drugorzędowych, a te wyżej od trzeciorzędowych.

Wyższe węglowodory szeregu metanowego aż do  $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$  są przy zwykłej temp. płynami, których punkt wrzenia wzrasta w miarę zwiększania się ciężaru cząsteczki. Heksan,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , heptan,  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  i oktan,  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , stanowią główną część ligroiny czyli eteru naftowego, zwanego także niewłaściwie benzyną, która jest pierwszą częścią (frakcją) otrzymywaną przy dystylacji surowej nafty. Węglowodory z 9, 10, aż do 15 at. C w cząsteczce i p. wrz. od  $140\text{--}270^\circ$  stanowią naftę właściwą i przy dystylacji są częścią środkową. Wyżej wrące i bardziej złożone węglowodory są częściami składowymi olejów mineralnych, używanych niekiedy do oświetlania, a głównie do smarowania machin. Nakoniec około  $360^\circ$  i wyżej dystylują się związki, które po ostygnięciu krzepną na masę krystaliczną



białą, nawpół przezroczystą i pod nazwą parafiny są używane do wyrabiania świec i w wielu innych celach. Po odpędzeniu parafiny w przyrządzie dystylacyjnym pozostaje masa ciemno zabarwiona; w niej, równie jak w parafinie, oprócz węglowodorów metanowych, znajdują się bezwątpienia i węglowodory innych szeregów. Zresztą i między lotniejszymi częściami nafty, przynajmniej z niektórych miejscowości, były znajdowane węglowodory, nienależące do szeregu naftowego.

## 2. Szereg węglowodorów etylenowych.

Węglowodory tutaj należące, uboższe w wódór od poprzednich, mogą być od nich wyprowadzone przez odjęcie 2 at. H, przyczem dwie jednostki powinowactwa węglowego, każda do innego at. C należąca, wzajemnie łączą się ze sobą. Charakterystyczną przeto cechą budowy tych węglowodorów jest to, że łańcuch atomów węgla w nich się znajdujący w jednym miejscu jest spojony dwiema jednostkami powinowactwa. Z tego określenia, równie jak z wzoru ogólnego węglowodorów etylenowych ( $C_nH_{2n}$ ), porównanego z wartościowością węgla, wypada, że najniższy wyraz tego szeregu musi zawierać w sobie 2 at. C. — Węglowodory tego szeregu towarzyszą w małych ilościach węglowodorom naftowym i tworzą się z nich przy dłuższem działaniu wysokiej temp.; tworzą się podobnie przy tem samem działaniu z wielu innych związków węglowych i są przeto produktami suchej dystylacji (t. j. ogrzewania bez przystępu powietrza) wielu ciał organicznych. We własnościach fizycznych są nader podobne do węglowodorów naftowych, różnią się zaś wyższymi nieco punktami wrzenia. Chemiczny ich charakter ma za podstawę wspomniany już podwójny związek pomiędzy atomami węgla: podwójny ten związek przy wielu okolicznościach może się zamienić na pojedynczy, a wtedy występują do działania dwie wolne jednostki powinowactwa węglowego. Węglowódór więc może w tym razie przyłączyć do siebie dwa jednowartościowe atomy lub dwie także grupy. Ponieważ ta zdolność, odróżniająca węglowodory etylenowe od metanowych, pochodzi z nienasycenia powinowactwa węglowe-

go wodorem i ponieważ ona stanowi ważną cechę, przeto węglowodory etylenowe (i wszystkie wogóle, oprócz naftowych) nazywamy jeszcze nienasyconemi.

Bogatsze w węgiel węglowodory etylenowe okazują szczególną własność, zwaną polimeryzacyją, która polega na tem, że kilka cząsteczek węglowodoru łączy się ze sobą, tworząc jedną cząsteczkę. Tak np. izopentylen,  $C_5H_{10}$ , tworzy cząsteczki 2 ( $C_5H_{10}$ ), 3 ( $C_5H_{10}$ ) i t. d. — takie polimeryczne węglowodory, dwuizopentylen, trójizopentylen i t. d. wcale nie są identyczne z decylenem,  $C_{10}H_{20}$ , pendeccylenem,  $C_{15}H_{30}$  i t. d. i łatwo przechodzą w pierwotny izopentylen. Polimeryzacyja jest dotychczas niedość dobrze zbadana i następuje pod wpływem czynników pozornie żadnego wpływu chemicznego niewywierających, np. chlorku cynku, fluorku boru, kw. siarczanego i w. i.

Węglowodory etylenowe bywają otrzymywane ze związków, pochodzących od węglowodorów metanowych. Tak np. alkohole,  $C_nH_{2n+1}(OH)$ , tracąc wodę, dają  $C_nH_{2n}$ . Podobnież produkty zastąp. wodoru przez chlorowce, wzoru  $C_nH_{2n+1}X$ , tracąc chlorowcowodór,  $HX$ , dają  $C_nH_{2n}$ .

Etylen,  $C_2H_4$ , czyli  $H_2C = CH_2$ . Znajduje się w gazie oświetlającym. Gaz oświetlający otrzymują wogóle przez ogrzewanie do wysokięj temp. bez powietrza, czyli przez suchą destylacyją, rozmaitych ciał org.: drzewa, węgla kamiennego, odpadków naftowych i w. i. Węgiel i wodór, zawarte w tych ciałach, pod działaniem ciepła wydają związki coraz prostsze, a między innymi metan,  $CH_4$ ; pewna ilość metanu pod wpływem ciepła rospada się na etylen i wodór według równania  $2 CH_4 = C_2H_4 + H_2$ . Tworzy się także z alkoholu etylowego,  $C_2H_5OH$  przez stratę  $H_2O$  przy ogrzewaniu z kw. siarczanym, pięciotlenkiem fosforu itp.:  $C_2H_5OH - H_2O = C_2H_4$  i z jodku etylu,  $C_2H_5J$  przez odjęcie  $HJ$  zapomocą roztworu wodanu potasu w spirytusie. Etylen jest gazem bezbarwnym, którego słaby zapach przypomina woń eteru. Skrapla się on bardzo trudno, a skroplony przy szybkim parowaniu, pochłania ogromne ilości ciepła i stąd w ostatnich czasach wprowadzony w użycie jako środek oziębiający (w odpowiednich warunkach obniża temp. do  $-136^\circ$ ). Pali się świetnym białym płomieniem i obecność jego w gazie oświetlającym wpływa na świetność



plómiienia tego gazu. Z chlorowcami łączy się wprost, przy-  
czem 1 cząst.  $C_2H_4$  przybiera 2 at. chlorowca, a związek mię-  
dzy węglami z podwójnego przechodzi w pojedynczy. Od da-  
wna już (od XVII w.) wiadomo, że etylen pomieszany z chlo-  
rem wydaje oleisty plyn składu  $C_2H_4Cl_2$ , którego powstawanie  
spowodowało kiedyś dla etylenu nazwę „gazu w olej zmienne-  
go“. Łączy się także z jodoworem, HJ, na jodek etylu,  $C_2H_5J$   
i z kw. siarczanym,  $H_2SO_4$ , na kwas etylosiarczany,  $(C_2H_5) H SO_4$ .

Inne węglowodory tego szeregu, jak propilen,  $C_3H_6$ , trzy  
izomeryczne kwartyleny (butyleny),  $C_4H_8$ , pięć izomerycznych  
pentylenów (amilenów),  $C_5H_{10}$  i t. d., we własnościach chemicz-  
nych są podobne do etylenu. Zaczynając od  $C_5H_{10}$  związki te  
są już plynami przy zwykłej temp.; najbogatsze zaś w węgiel,  
jak ceten,  $C_{16}H_{32}$ , ceroten,  $C_{27}H_{54}$ , dotychczas mało poznane, sta-  
nowią ciała stałe krystaliczne i znajdują się obok stałych pa-  
rafinów w wosku ziemnym czyli ozokierycie.

### 3. Węglowodory szeregu acetylenowego.

Najważniejszym i najlepiej znanym wyrazem tego szeregu  
jest acetylen,  $C_2H_2$  czyli  $HC\equiv CH$ , godny uwagi przez to, że jest  
jedynym węglowodorem, który został otrzymany przez bezpo-  
średnie połączenie węgla z wodorem. Połączenie to następuje,  
kiedy wytwarzamy łuk Volty pomiędzy elektrodami węglowymi  
w atmosferze wodoru. Acetylen, jako związek wytrzymały na  
działanie temperatury, tworzy się z wielu innych związków wę-  
glowych pod wpływem silnego ciepła i dlatego znajduje się  
w małej ilości w gazie oświetlającym, oraz jest produktem nie-  
zupelnego spalania w utrudnionym przystępie powietrza roz-  
maitych ciał organicznych. Tworzy się także z dwubromku  
etylenu,  $C_2H_4Br_2$ , przez ogrzewanie ze spirytusowym roztworem  
potażu gryzącego, przyczem od związku tego oddzielają się dwie  
cząsteczki bromowodoru. — Acetylen należy do gazów najtrud-  
niej skraplających się, jest bezbarwny, posiada silny szcze-  
gólny zapach, pali się świecącym plómieniem; z chlorowcami  
łączy się bezpośrednio na  $C_2H_2X_2$  i  $C_2H_2X_4$ , przyczem potrójny  
związek pomiędzy atomami węgla przechodzi naprzód w po-

dwójny, a następnie w pojedynczy. Acetylen tworzy połączenia z różnemi metalami — z tych miedziane i srebrne zawierają w sobie tlen, tworzą się przy zetknięciu acetyleny z roztworami soli tych metali w amonijaku i przy uderzeniu lub ogrzaniu rozkładają się z wybuchem.

Z innych węglowodorów tego szeregu jedne pochodzą od acetyleny przez kolejne zastępowanie wodoru grupami metylowymi — i te dzielą z acetylenem własność wytwarzania wybuchających związków z miedzią i srebrem; inne różnią się w budowie tem, że nie posiadają w sobie atomów węgla potrójnie złączonych — i te nie wytwarzają związków z metalami. Tak np. znamy dwa propenileny (alileny):  $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$  i  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ , z których tylko pierwszy daje wybuchające związki z miedzią i srebrem.

#### 4. Węglowodory szeregu terpenowego.

Owoce, kwiaty, a czasem i liście wielu roślin zawierają w sobie materyje pachnące, zwane olejkami lotnemi, które w przemyśle bywają wydzielane w taki sposób, że części roślin ogrzewa się w strumieniu pary wodnej i tę następnie skrapla przyczem olejki lotne dystylują się razem z wodą, a jako nierospuszczalne w tym płynie i lżejsze od niego, łatwo mogą być oddzielone. Olejki te mają skład nader rozmaity i prawie każdy stanowi mieszaninę kilku związków organicznych, większa część jednak zawiera w sobie węglowodory należące do szeregu  $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$  i zwane wogóle terpenami. Nazwisko to pochodzi od olejku terpentynowego, głównego przedstawiciela tego szeregu.

Wszystkie terpeny, a liczba ich jest bardzo znaczna, mają wspólny wzór  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ; co do ich budowy, kwestyja jest jeszcze w obecnej chwili nierosstrzygnięta, jakkolwiek wiele wskazówek dowodzi, że musi ona być w pewnych względach podobna do budowy węglowodorów benzolowych. — Również mało wiemy o przyczynach izomeryi tak bardzo obfitój w tym szeregu.

Olejek terpentynowy otrzymuje się przy dystylacji z parą wodną terpentyny, to jest żywicy, wypływającej z różnych ga-



tunków sosny, jodły i modrzewiu. Jako część nielotna, pozostaje przy tem kalafonija. Sam olejek jest płynem bezbarwnym, ze znanym zapachem terpentynowym, wre przy 160°. Z powietrza powoli pochłania tlen, który przy tem częściowo przechodzi w ozon, a ten ostatni w olejku terpentynowym i wogóle w terpenach jest rozpuszczalny. Jednocześnie olejek zwolna utlenia się i nakoniec przechodzi w ciało żywicowate. Olejek terpentynowy rozpuszcza w sobie siarkę, kauczuk, żywice i t. d. i na tem opierają się jego liczne zastosowania. Łączy się on bezpośrednio z wieloma ciałami, np. z wodą, chlorowodorem.

Zupełnem podobieństwem chemicznem do olejku terpentynowego odznaczają się całe dziesiątki takich ciał, jak np. olejek cytrynowy, olejek ze skórki pomarańczowej, z tymianu, kminu, kopru, ol. bergamotowy, eukaliptowy i mnóstwo innych, używanych w perfumeryi, medycynie i sztuce kucharzkiej. We względzie fizycznym różnią się między sobą te ciała głównie działaniem na światło spolaryzowane i niekiedy punktami wrzenia, które jednak wszystkie zawarte są pomiędzy 154 a 180°. — Niektóre z terpenów ulegają polimeryzacyi na wzór tego, jak węglowodory etylenowe, a nawet niekiedy polimeryczne terpeny znajdują się gotowe w olejkach lotnych. Do takich polimerycznych terpenów należy olejek jałowcowy,  $C_{15}H_{24}$ , kubebowy, kopaiwowy i inne.

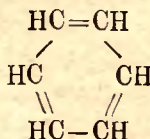
Z grupą terpenów spokrewnione są dwa ważne produkty roślinne — kauczuk i gutaperka, skład ich bowiem odpowiada wzorowi  $(C_5H_8)_n$ , który o wielkości cząsteczki nie daje nam żadnego pojęcia i wogóle wielkość ta jest dotychczas nieznaną.

## 5. Węglowodory szeregu benzolowego.

Do tego szeregu należy wielka ilość węglodorów, które, razem z pochodzącymi od nich związkami organicznymi, przedstawiają tak wiele cech, odmiennych od związków rozpatrywanych poprzednio, że często bywają traktowane oddzielnie pod nazwą gromady ciał aromatycznych. Nazwa ta pochodzi stąd, że pierwotnie związki, o których mówić będziemy, były znajdowane w przyjemnie pachnących substancjach pochodzenia

roślinnego — żywicach, balsamach i olejkach. Naczelnym wyrazem tego szeregu jest benzol,  $C_6H_6$ , należący do szeregu  $C_nH_{2n-6}$ . Można by jego znaczenie przyrównać do znaczenia metanu, raz dlatego, że od niego, jak od metanu, przez zastępowanie wodoru grupami metylowemi pochodzi cały szereg węglowodorów bardziej złożonych, powtóre — że grupa  $C_6H_5$ , zwana fenilem, a tworząca się z benzolu przez stratę 1 at. H ma także samo znaczenie, jest takim samym rodnikiem, jak grupa metylowa,  $CH_3$ , tąż samą drogą pochodząca od metanu. Wszystkie przeto węglowodory szeregu  $C_nH_{2n-6}$  pochodzą od benzolu tak jak węglowodory metanowe od metanu — lecz i szereg etylenowy możemy także wyprowadzić od metanu, uważając, że np. propilen,  $CH_3-CH=CH_2$ , pochodzi od metanu przez zastąpienie w nim 1 at. H grupą  $-CH=CH_2$ ; tak samo uważać można i węglowodory acetylenowe; zupełnie podobne stosunki łączą szeregi  $C_nH_{2n-8}$ ,  $C_nH_{2n-10}$  i t. d. z benzolem. Ponieważ zaś sam benzol nie może być w sposób bezpośredni wyprowadzony od metanu, przeto oddzielanie gromady aromatycznej jest usprawiedliwione. Wprowadzając ten podział, związki, które pochodzą od metanu, a więc szeregi  $C_nH_{2n+2}$ ,  $C_nH_{2n}$  i  $C_nH_{2n-2}$ , nazywają gromadą ciał tłuszczowych.

Znajdujące się w benzolu 6 at. C rozporządzają tylko sześcioma wolnemi jednostkami powinowactwa, a ze wszystkich znanych faktów wnioskować można, że wszystkie te atomy węgla mają znaczenie zupełnie jednakowe, skąd znowu wynika, że każdy z nich na połączenie z sąsiednimi traci trzy jednostki swego przyciągania chemicznego. Budowa zatem benzolu musi być symetryczna i daje się przedstawić tylko zapomocą zamkniętego łańcucha. Schematycznie przedstawiamy ją (według pomysłu Kekulégo) przez sześciokąt prawidłowy, na którego kątach znajdują się atomy węgla, a którego boki, naprzemian to pojedyncze, to podwójne wyobrażają jednostki powinowactwa. Taka figura:



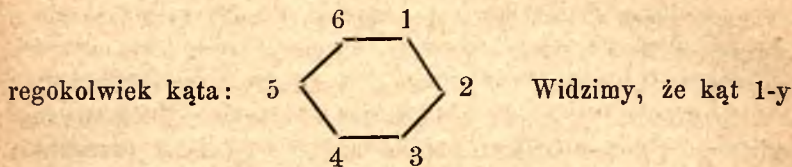
i w tym wypadku,



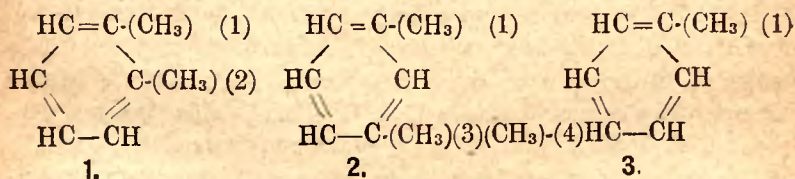
jak wogóle przy wszystkich sposobach przedstawiania na rysunku budowy chemicznej, nie jest bynajmniej obrazem rzeczywistego kształtu cząsteczki benzolu, o którym nie możemy mieć żadnego pojęcia, lecz tylko jest jedynym możliwym sposobem wyrażenia tego, że atomy węgla w benzolu łączą się wzajemnie naprzemian to jedną, to dwiema jednostkami powinowactwa i wszystkie mają zupełnie jednostajne znaczenie. Za słusnością tego sposobu przedstawiania budowy benzolu przemawia przede wszystkim ta okoliczność, że ze wszystkich, o jakich tylko pomyśleć można schematów, jedynie sześciokątny schemat Kekulégo nadaje się do wytłumaczenia wszystkich własności chemicznych benzolu i związków od niego pochodzących; oprócz tego tworzenia się benzolu z acetylenu ( $3 \text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_6$ ), bardzo wielka trwałość grupy węglowej  $\text{C}_6$ , nakoniec tworzenie się z benzolu produktów przyłączenia, zawierających 2, 4 lub 6 atomów jednowartościowych przyłączonego pierwiastku, lecz nigdy więcej nad 6, — wszystkie te okoliczności, powiadamy, nie mogłyby być objaśnione bez użycia zamkniętej symetrycznej figury jako schematu budowy benzolu.

Bardziej złożone węglowodory szeregu benzolowego pochodzą od benzolu drogą kolejnego zastępowania wodoru przez grupy metylowe, przyczem wypadki izomeryi są tutaj bardzo liczne, o wiele liczniejsze, aniżeli w szeregach tłuszczowych. Rzecz widoczna, że pierwszy z takich homologów benzolu, węglowodór toluol,  $\text{C}_7\text{H}_8$ , może mieć tylko jeden wzór budowy,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$  i w istocie znamy jeden tylko toluol, lecz już następny,  $\text{C}_8\text{H}_{10}$ , przedstawia kilka odmian izomerycznych.  $\text{C}_8\text{H}_{10}$  może się utworzyć albo przez zastąpienie 1 at. wodoru benzolowego przez grupę etylową:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ , albo przez zastąpienie 2 at. H w benzolu dwiema grupami metylowymi:  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ ; w pierwszym razie węglowodór nazwiemy etylobenzolem, w drugim zaś dwumetylobenzolem. Tu jednak przejawia się szczególna właściwość budowy ciał aromatycznych: znamy aż trzy izomeryczne dwumetylobenzole. Właściwość ta powtarza się dla wszystkich związków, pochodzących od benzolu przez zastąpienie 2 at. H dwoma jakimikolwiek atomami albo grupami jednowartościowymi, musi więc być wynikiem jakiejś ogólniejszej przyczyny. Przyjrzyjmy się raz jeszcze sześciokątowi,

do którego upodobniamy wzór budowy benzolu, przyczem oznaczmy kąty téj figury liczbami porządkowemi, zaczynając od któ-



sąsiaduje z kątem 2, lecz od kąta 3 jest oddzielony jednym kątem, a od kąta 4 dwoma kątami; stosunek zaś kąta 1 do 6 jest taki sam jak do 2, a do 5 — jak do 3. Jeżeli jednocześnie na dwu takich kątach zachodzą jakiegokolwiek zmiany, to widocznie mogą one dotknąć sześciokąt w sposób trojaki: albo zmieniają dwa sąsiednie kąty, np. 1 i 2 lub 1 i 6; albo zmieniają dwa kąty, przedzielone jednym niezmienionym, np. kąty 1 i 3 lub 1 i 5; albo nakoniec zmieniają kąty naprzeciw siebie leżące, a więc względnie najodleglejsze, np. 1 i 4. Jeżeli zamiast wyrazu „kąty“ użyjemy wyrazy „atomy węgla“, które we wzorze budowy benzolu rozstawiamy na kątach sześciokąta, to nam się otworzy możność wyjaśnienia budowy trzech izomerycznych dwumetylobenzolów i wogóle dwakroć zastąpionych benzolów. Rzeczywiście dwie grupy metylowe możemy w trojaki sposób rozmieścić przy pierścieniu benzolowym:



i trzy te figury odpowiadać będą trzem izomerycznym dwumetylobenzolom. Izomeryją tego rodzaju nazywamy izomeryją położenia, a związki odróżniamy między sobą, przystawiając dla pierwszego wypadku wyraz *ortho*, dla drugiego — *meta*, a dla trzeciego — *para* przed nazwiskiem związku, w piśmie zaś posługujemy się liczbami, oznaczającymi kąty sześciokąta



według wyżej podanego sposobu. Mamy więc: ortodwumetylobenzol,  $C_6H_4(CH_3)_2$  (1, 2), metadwumetylobenzol,  $C_6H_4(CH_3)_2$  (1, 3) i paradwumetylobenzol,  $C_6H_4(CH_3)_2$  (1, 4).

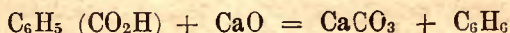
Jeżeli już w samych węglowodorach izomeryja jest tak obfita, to tem obfitsza być musi w pochodzących od nich związkach, tu bowiem zależy ona i od położenia i od izomeryi grup węglowodorowych, zastępujących atomy wodoru w benzolu, czyli tak zwanych łańcuchów bocznych — i wreszcie od tego, czy zastępujące atomy znajdują się przy pierścieniu benzolowym, czy też w łańcuchach bocznych.

Oprócz tych szczególności w budowie, węglowodory aromatyczne odróżniają się jeszcze od tłuszczowych naturą chemiczną pewnych związków, które od nich pochodzą. I tak, przez zastąpienie wodoru jedną lub kilkoma grupami (OH) z węglowodorów tłuszczowych tworzą się związki zwane alkoholami, z aromatycznych zaś przez takie samo zastąpienie tworzą się dwa szeregi związków, alkohole i fenole — pierwsze, gdy grupa (OH) zostaje umieszczona w łańcuchu bocznym, drugie, gdy staje ona przy pierścieniu benzolowym. Nadto węglowodory aromatyczne różnią się jeszcze sposobem, w jaki działają na nie kwasy azotowe: gdy bowiem związki tłuszczowe wogóle pod działaniem tego czynnika ulegają utlenieniu, w węglowodorach aromatycznych następuje zastąpienie wodoru przy pierścieniu benzolowym przez grupę ( $NO_2$ ), t. z. grupę nitrową i tworzą się wielce charakterystyczne związki nitrowe, od których łatwo przejść można do również charakterystycznych związków amidowych, zawierających grupę amidową, ( $NH_2$ ), na miejscu grupy nitrowej. Wprawdzie i dla gromady ciał tłuszczowych znamy związki nitrowe i amidowe, lecz tworzą się one w sposób zupełnie inny i wogóle trudniej, niż w gromadzie aromatycznój.

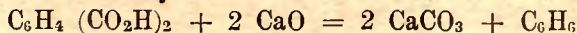
Benzol,  $C_6H_6$ . Razem z wieloma swemi homologami, oraz węglowodorami innych szeregów, benzol tworzy się przy suchój dystalacji węgla kamiennego. Węgiel kamienny jest produktem powolnego zwęglania materij roślinnych przy niskiej temperaturze i utrudnionym przystępie powietrza. Główną masę materij roślinnych tworzą związki węgla z wodorem i tlenem, które w przytoczonych warunkach ulegają pewnego rodzaju

uproszczeniu chemicznemu, polegającemu na tem, że wodór a w części i węgiel z tlenem, zawartym w samejże materji roślinnej, dają wodę i dwutlenek węgla i cała przemiana dąży do tego, ażeby z materji téj pozostał czysty węgiel, ponieważ ilość tlenu, w związkach tych zawarta, nie wystarcza do spalania wszystkiego węgla. Do zupełnego ukończenia takiej przemiany potrzeba czasu bardzo długiego, zapewne liczącego się na setki milionów lat, gdy zaś roślinność na powierzchni ziemi nieustannie odnawia się i często znajduje warunki, przy których jój zwęglanie odbywać się może, przeto w łonie ziemi spotykamy pokłady węgla kamiennych, znajdujących się w rozmaitych okresach zwęglania, a między nimi i takie, w których ilości związków wodorowych są jeszcze dość znaczne. Takie to węgle kamienne bywają używane do suchej dystylacji, a celem jój jest właśnie otrzymanie rozmaitych węglowodorów. Z ciał tych gazowe stanowią gaz oświetlający, złożony głównie z metanu, etylenu i jego homologów, zmieszanych ze znaczną ilością wodoru, płynne zaś i stałe tworzą mieszaninę znaną pod nazwą smoły z fabryk gazowych. Smoła ta przy dystylacji wydaje przedewszystkiem część lotniejszą, wracając od 60° do 180°, zwaną olejkim lotnym z węgla kamiennego i składającą się głównie z benzolu i jego homologów. Czysty benzol może być z téj mieszaniny wydzielony przez wymrażanie, ponieważ około + 6° już krzepnie.

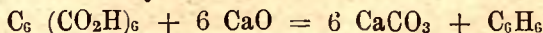
Kwasy aromatyczne, pochodzące od benzolu, przez zastąpienie ilukolwiek at. H, grupami (CO<sub>2</sub>H), wszystkie przy suchej dystylacji z wapnem niegaszonym, CaO, dają węglan wapnia i benzol:



kw. benzoesowy



kw. ftalowy



kw. melitowy.

Benzol jest płynem bezbarwnym z c. wł. 0,878 przy 0°, z p. wrz. 80°,5; zapach jego jest przyjemny i typowy dla węglowodorów aromatycznych; w wodzie nie rozpuszcza się wcale,

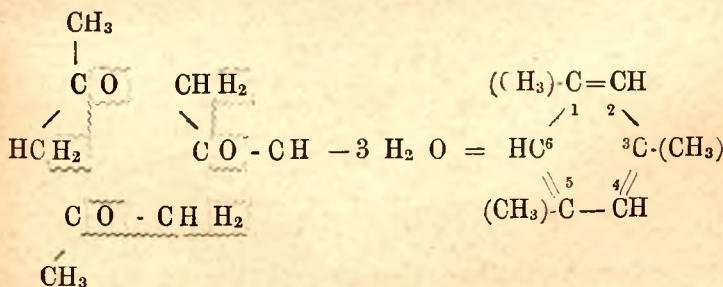


w alkoholu bezwodnym, eterze i. t. p. płynach bardzo łatwo; sam jest doskonałym rospuszczalnikiem mnóstwa ciał tłustych, żywicowatych, siarki, jodu i wielu ciał nierospuszczalnych w wodzie. Ma liczne zastosowania w przemyśle chemicznym.

**Toluol** (metylobenzol),  $C_7H_8$  czyli  $C_6H_5-CH_3$ . Znajduje się w oleju lotnym z węgla kamiennych, tworzy się z mieszaniny bromobenzolu,  $C_6H_5Br$ , z jodkiem metylu,  $CH_3J$ , pod działaniem sodu i może być wytworzony przez działanie tlenku wapnia na kw. toluilowy,  $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$  i inne kwasy, zawierające w sobie metyl i grupy  $(CO_2H)$ . Toluol jest bardzo podobny do benzolu, lecz nie zastyga nawet przy  $-20^\circ$ , a wre przy  $111^\circ$ .

Dla wzoru  $C_8H_{10}$ , jak już wiadomo, istnieją cztery izomeryczne wypadki budowy i w rzeczywistości znamy cztery węglowodory tego składu. Dwumetylobenzole, zwane także ksylołami, znajdują się w ol. węgla kam., etylobenzol zaś bywa otrzymywany syntetycznie z bromobenzolu i jodku etylu. Ksylole przy utlenieniu dają kwasy ftalowe ( $C_6H_4(CO_2H)_2$ ), gdy etylobenzol utlenia się na kw. benzoesowy.

Węglowodorów składu  $C_9H_{12}$  teoria przewiduje osiem, lecz w rzeczywistości nie wszystkie są dotąd znane. Ważne znaczenie teoretyczne ma symetryczny trójmetylobenzol,  $C_6H_3(CH_3)_3$  (1, 3, 5), tak zwany mezytylen, gdyż jego tworzenie się z acetonu popiera silnie teorię budowy benzolu. Aceton ma skład  $C_3H_6O$ , a budowę  $CH_3-CO-CH_3$ , mezytylen zaś tworzy się, gdy trzy cząsteczki acetonu tracą 3 cząst.  $H_2O$ . Przemianę tę można przedstawić graficznie zapomocą równania:



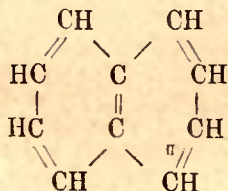
Znamy wiele jeszcze wyższych węglowodorów aromatycznych z szeregu  $C^aH_{2a-6}$ , których opis szczegółowy byłby jednak zbyt długi.

### 6. Węglowodory szeregów $C_nH_{2n-8}$ i $C_nH_{2n-10}$ .

Tu należące węglowodory znajdują się w takim stosunku względem benzolu i jego homologów, jak szeregi etylenowy i acetylenowy względem naftowego. W rzeczy samej najprostszemu węglowodór szeregu  $C_nH_{2n-8}$ , zwany styrolem, ma skład  $C_8H_8$  a budowę  $C_6H_5 \cdot CH=CH_2$  i jest przeto etylenem, w którym 1 at. H został zastąpiony przez grupę fenilową ( $C_6H_5$ ); styrol nazywają zatem feniloetylenem. Ciało to znajduje się w żywicy zwaną styraksem i stanowi płyn z przyjemnym zapachem, odznacza się zaś łatwością, z jaką przechodzi w polimeryczny twardy metastyrol  $(C_8H_8)_n$ , którego wielkość cząsteczki nie jest znana; w tym więc względzie styrol okazuje podobieństwo do homologów etylenu. — Uboższy o 2 at. H feniloacetylen,  $C_6H_5 \cdot C \equiv CH$ , może nam służyć za przedstawiciela szeregu  $C_nH_{2n-10}$ . Z miedzią i srebrem węglowodór ten daje związki, podobne do acetylenowych.

### 7. Węglowodory szeregu $C_nH_{2n-12}$ .

W częściach smoły z fabryk gazu, które wrą wyżej niż olejek lotny z węgla kamiennych, a mianowicie pomiędzy 180 do 230°, znajduje się węglowodór naftalin składu  $C_{10}H_8$ . Ciało to jest stałym przy zwykłej temp. i dlatego przy dystylacji smoły krzepnie na masę krystaliczną. Naftalinowi przypisują budowę:



która przypomina budowę benzolu, ale jest jeszcze bardziej złożona. W istocie naftalin zbliża się swoim charakterem chemicznym do benzolu i zarazem daje większą niż on liczbę związków izomerycznych, ponieważ nawet produkty zastąpienia



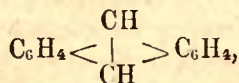
1 at. H w naftalinie istnieją w 2 modyfikacjach izomerycznych, zależących od bezpośredniego lub pośredniego sąsiedztwa z dwoma atomami węgla, niemającymi wcale wodoru przy sobie.

Naftalin krystalizuje się w duże białe blaszki, nierospuszczalne w wodzie, lecz rospuszczalne w gorącym alkoholu, eterze, benzolu itp.; topi się przy 79,2°, a wrze przy 218°, jest jednak o tyle lotny, że może się sublimować czyli dystalować i przy temp. niższych. Posiada on zapach szczególny, przypominający zarazem i naftę i benzol, ale ostrzejszy; jest dobrym środkiem dezynfekcyjnym. Naftalin dość trudno ulega działaniu czynników utleniających i tylko przy silnem ich działaniu w części wydaje kw. (orto-) ftalowy,  $C_6H_4(CO_2H)_2$  (1, 2), w części zaś zostaje zupełnie spalony.

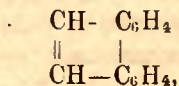
Skutkiem straty 1 at. H z naftalinu tworzy się grupa ( $C_{10}H_7$ ), zwana naftyłem i w wielu względach podobna do fenilu. Ta grupa zastępując wodór w węglowodorach różnych szeregów, daje początek homologom naftalinu, oraz innym węglowodom, z tamtymi izologicznym.

### 8. Węglowodory szeregu $C_nH_{2n-18}$ .

Izomeryczne między sobą antracen i fenantren składu  $C_{14}H_{10}$  są najważniejszymi węglowodorami tego szeregu. Obadwa znajdują się w smole z fabryk gazowych i w obudwu spotykamy po dwa pierścienie benzolowe, złączone ze sobą przy udziale grup, pochodzących od węglowodorów z poprzednich szeregów. Budowę antracenu przedstawiamy przez wzór:



a budowę fenantrenu przez wzór:



przyczyną więc ich izomerii jest rozmaity sposób złączenia grup, z których się składają.

Antracen, jako materyjał, z którego otrzymuje się barwnik, zwany alizaryną, ma dzisiaj bardzo ważne znaczenie przemysłowe. Jest on ciałem krystalicznym, topi się dopiero przy 213°, a wrze powyżej 360°.

---

## b) Związki, złożone z węgla, wodoru i chlorowców

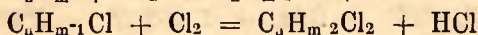
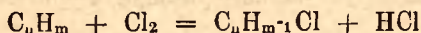
Wszystkie związki, należące do tej kategorii, możemy uważać w części za produkty zastąpienia wodoru w węglowodorach przez chlorowce, w innej zaś za produkty przyłączenia chlorowców do węglowodorów. Wiedząc o tem, że w węglowodorach wszystkie atomy wodoru mogą ulegać z kolei zastąpieniu przez atomy chlorowców, jak również, że węglowodory wszystkich szeregów, oprócz metanowego, mogą przyłączać rozmaite ilości atomów tych pierwiastków, a nakoniec, jak wielka liczba wypadków izomerii istnieje tu może, rozumiemy, że ilość związków węgla z wodorem i chlorowcami o wiele przewyższać musi ilość samych węglowodorów. Rozpatrzmy tylko najważniejsze z tych ciał, idąc tym samym porządkiem, jak przy opisie węglowodorów.

Ważność tych związków polega na większej ruchliwości atomów chlorowców w porównaniu z atomami wodoru, skutkiem czego łatwiej ulegają one wymianie na inne atomy oraz grupy; stąd związki, zawierające chlorowce w swym składzie, są punktem wyjścia do otrzymywania bardzo wielu innych związków. Tak np. wodór węglowodorów nie może być bezpośrednio zastąpiony przez grupę hydroksylową, (OH), gdy tymczasem chlorowce łatwo się wymieniają na tę grupę, a tym sposobem przejść można od węglowodorów do związków niezmiernie ważnych, zawierających w sobie grupy (OH). — Wodór in statu nascendi przeprowadza wszystkie te związki w węglowodory.

Co do sposobów otrzymywania związków węgla z wodorem i chlorowcami, to:



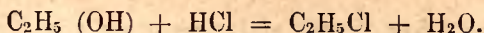
1) Wielka liczba tych ciał tworzy się przez bezpośrednie działanie chlorowców na węglowodory. Szczególniej chlor, pierwiastek bardzo energiczny, osobliwie przy udziale światła słonecznego, we wszystkich węglowodorach może zastępować wodór. Jakikolwiek węglowodór  $C_nH_m$  pod działaniem chloru w świetle, ulega z kolei całemu szeregowi podstawień:



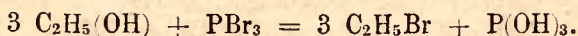
i t. d. aż do ostatecznego zastąpienia wszystkiego wodoru przez chlor z utworzeniem związku, złożonego już tylko z węgla i chloru, składu  $C_nCl_m$ . Węglowodory, w których atomy węgla są powiązane w łańcuchy więcej niż 1 jednostką powinowactwa, pod wpływem chlorowców zamieniają te powiązania na pojedyncze, przyczem uwolnione jednostki powinowactwa przyłączają atomy chlorowca. Tą drogą z etylenu np.,  $CH_2=CH_2$ , tworzą się chlorek, bromek i jodek etylenu,  $CH_2Cl-CH_2Cl$ ,  $CH_2Br-CH_2Br$  i  $CH_2J-CH_2J$ , z benzolu,  $C_6H_6$ , tworzy się dwuchlorek, czterochlorek i sześciochlorek benzolu,  $C_6H_6Cl_2$ ,  $C_6H_6Cl_4$  i  $C_6H_6Cl_6$ .

2) Związki niemetalu z grupy azotu, oraz niektórych metali z grupy antymonu z chlorowcami, zawierające po 5 at. tych pierwiastków, przy ogrzewaniu z węglowodorami i rozmaitemi innymi związkami węgla, tracą po 2 at. chlorowców, dając początek związkom węgla z wodorem i chlorowcami. Ta reakcja odbywa się szczególnie silnie i dochodzi do końca w obecności wolnego chlorowca. Tak np. przez działanie pięciochlorku antymonu,  $SbCl_5$ , na benzol tworzy się cały szereg produktów zastąpienia wodoru chlorem, aż do sześciochlorobenzolu,  $C_6Cl_6$ ; pięciochlorek antymonu przechodzi przytem w trójchlorek,  $SbCl_3$ . Jeżeli jednak przez mieszaninę  $SbCl_3$  z  $C_6H_6$  przechodzi chlor, to trójchlorek antymonu ciągle przyłącza chlor do siebie i napowrót przechodzi w  $SbCl_5$ .

3) Związki chlorowców z wodorem działają na niektóre związki węgla z tlenem i wodorem, wytwarzając z jednej strony wodę a z drugiej zw. węgla z wodorem i chlorowcami. Tak np. chlorowódór, działając na alkohol etylowy,  $C_2H_5(OH)$ , wydaje wodę i chlorek etylu:



Na tój samój zasadzie związku pierwiastków niemetalicznych z chlorowcami, które przez działanie wody wydają chlorowcowodór i kwas, zachowują się analogicznie ze związkami węgla, zawierającemi hydroksyl. Tak np. trójbromek fosforu,  $\text{PBr}_3$ , z alkoholem etylowym daje bromek etylu i kw. fosforawy:



Przy tym ostatnim sposobie otrzymywania używają zwykle nie gotowego związku fosforowego, lecz mieszaniny fosforu z bromem lub jodem.

**Chlorometan**,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , inaczéj **chlerek metylu**. Tworzy się przy ogrzewaniu mieszaniny alkoholu metylowego z solą kuchenną i kw. siarczanym; jest gazem z przyjemnym zapachem, skrapla się przy oziębieniu do  $-22^\circ$ ; parując szybko przy zwykłej temp. powoduje silne oziębienie i dlatego jest używany do sztucznego wyrabiania lodu.

**Dwuchlorometan**,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , inaczéj **chlerek metylenu**. Powstaje przy działaniu chloru na chlerek metylu; jest płynem cięższym od wody z p. wrz.  $40^\circ$ .

**Trojchlorometan**,  $\text{CHCl}_3$ , inaczéj **chloroform**. Bywa otrzymywany przy działaniu chloru (z podchloronu wapnia) na alkohol etylowy i wiele innych związków organicznych. Płyn przeszło 1,5 raza cięższy od wody z zapachem słodkim i palącym smakiem; wre przy  $61^\circ$ . Rozpuszcza w sobie wiele materij nierozpuszczalnych w wodzie. Główną własnością jego, mającą znaczenie praktyczne, jest znieczulające działanie na organizm, skutkiem którego bywa używany przy operacjach chirurgicznych. Jest zarazem silną trucizną.

**Czterochlorometan**,  $\text{CCl}_4$ , inaczéj **chlerek węgla**. Jako ostateczny produkt zastąpienia wodoru w metanie przez chlor, tworzy się z metanu i z wszystkich chlorometanów przy działaniu dostatecznej ilości chloru w świetle słonecznem. Tworzy się także przy ogrzewaniu mieszaniny siarku węgla,  $\text{CS}_2$ , z pięciochlorkiem antymonu,  $\text{SbCl}_5$ , w strumieniu chloru, przyczem współcześnie powstaje półchlerek siarki,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . Chlerek węgla



jest płynem z przyjemnym zapachem, ma ciężar właściwy 1,58 i p. wrz. 77°.

Związki bromowe we wszystkich względach są podobne do chlorowych.

Ze związków jodowych ważne znaczenie ma jodek metylu,  $\text{CH}_3\text{J}$ , używany w pracowni chemicznej do otrzymywania wielu innych związków organicznych, oraz jodoform,  $\text{CHI}_3$ , ciało stałe, żółtawe, z zapachem, przypominającym szafran, używane w medycynie.

Chloroetan,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , inaczej chlorek etylu. Tworzy się z alk. etylowego jak  $\text{CH}_3\text{Cl}$  z metylowego; jest płynem z p. wrz. 11°.

Sześciochloroetan,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ , inaczej perchloroetan, sześciochlorek węgla. Ciało krystaliczne z zapachem podobnym do kamfory.

Jodoetan,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ , inaczej jodek etylu. Tworzy się przy działaniu alkoholu etylowego na mieszaninę (suchych) jodu z fosforem; działanie jest gwałtowne i musi być z początku miarkowane przez oziębienie. Płyn prawie 2 razy (1,97) cięższy od wody z p. wrz. 72°; pod wpływem światła zwolna roklada się, barwiąc na czerwono i brunatno. Używany w chemii przy otrzymywaniu mnóstwa związków węglowych.

Chloropropany,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ , istnieją dwa izomeryczne: chlorek propilu  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$  i chlorek izopropilu,  $\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_3$ . Pierwszy wre przy 46,5°, a drugi przy 37°. Podobnie odróżniają się izomeryczne bromo- i jodopropany.

Chlorek etylenu,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  ( $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl}$ ) Równe objętości etylenu i chloru łączą się ze sobą, dając ten związek. Jest to płyn oleisty z przyjemnym zapachem; wre przy 85°. — Znamy izomeryczny z nim związek, zwany chlorkiem etylidenu,  $\text{CH}_3\text{-CHCl}_2$ , który powstaje przy działaniu chloru na chlorek etylu i wre przy 57,5°.

Bromek etylenu,  $\text{CH}_2\text{Br-CH}_2\text{Br}$ . Brom pochłania etylen, tworząc ten związek. Izomeryczny z nim bromek etylidenu ma wzór  $\text{CH}_3\text{-CHBr}_2$ .

W węglowodorach etylenowych można także wodór zastępować chlorowcami, przyczem tworzą się związki:  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{X}$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{X}_2$  itd. Z tego rodzaju związków dość będzie wspomnieć o chloroetylenie,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ , zwanym także chlorkiem winilu. Propilen,  $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ , daje już trzy izomeryczne produkty

zastąpienia:  $\text{CH}_2\text{X}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3-\text{CX}-\text{CH}_2$  i  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CHX}$ , z których najważniejsze są zbudowane według pierwszego wzoru i nazywają się związkami alilu.

Od benzolu i jego homologów pochodzi nadzwyczaj wielka liczba związków chlorowcowych. W formie przykładu wymienimy:

**Chlorobenzol**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , tworzy się przy działaniu chloru na benzol w obecności jodu lub pięciochlorku antymonu, użytych w małych ilościach. Działanie jodu polega na tworzeniu się chlorku jodu, który z benzolem rozkłada się, wydzielając jod, a tym sposobem dostarcza nieustannie chloru in statu nascendi. Inaczej chlorobenzol tworzy się działaniem pięciochlorku fosforu na fenol,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$ :



Jest to ciało płynne z zapachem ostrym, lecz przypominającym gorzkie migdały, wre przy  $132^\circ$ .

Trzy izomeryczne **dwuchlorobenzole**,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ , różnią się punktami wrzenia: *orto*- i *meta*- są płynami, pierwszy wre przy  $179^\circ$ , a drugi przy  $172^\circ$ , **paradwuchlorobenzol** jest ciałem stałym, topi się przy  $59^\circ$ , a wre przy  $173^\circ$ .

**Sześciochlorobenzol**,  $\text{C}_6\text{Cl}_6$ , ciało krystaliczne z punktem topliwości  $227^\circ$ .

**Sześciochlorek benzolu**,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ , topi się przy  $157^\circ$  a przy silniejszym ogrzewaniu rospada na chlorowódor i  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$ .

Z toluolu,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$ , przez zast. 1 at. H chlorem otrzymujemy cztery izomeryczne produkty: *orto*-, *meta*- i *parachlorotoluol*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-\text{CH}_3$ , oraz **chlorek benzytu**,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{Cl}$ . Różnice pomiędzy trzema pierwszymi, jak wogóle między izomerami położenia, polegają na rozmaitych punktach topliwości i wrzenia, oraz na różności produktów dalszych ich przemian. Przy działaniu chloru na toluol w zwykłej temp. tworzy się głównie *parachlorotoluol*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-\text{CH}_3$  (1, 4), a w mniejszej daleko ilości *ortochlorotoluol*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-\text{CH}_3$  (1, 2). Chlorek benzytu,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{Cl}$ , powstaje przy działaniu chloru na parę wrącego toluolu.

Dalsze węglowodory wydają mnóstwo związków chlorowcowych, których opisywać nie będziemy. Wspomniemy tylko,



że ze znanych produktów całkowitego zastąpienia wodoru przez chlor największą liczbę atomów tego pierwiastku zawiera perchlorona lin,  $C_{10}Cl_8$ .

## c) Związki węgla z wodorem i tlenem.

### I. Alkohole i fenole.

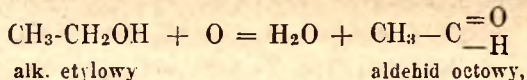
Grupa wodorotlenowa, (OH), posiadająca i jednostkę wolnego powinowactwa chemicznego, którą poznaliśmy w chemii nieorganicznej, jako tworzącą bardzo ważne gromady związków, t. j. wodany zasadowe i kwasy, ta sama grupa, zastępując wodór w węglowodorach, wytwarza również ważne gromady związków: alkohole i fenole. Pierwsze pochodzą od węglowodorów wszystkich szeregów, drugie — tylko od tych, które w budowie swój mają pierścień benzolowy. Znając już węglowodory i chlorowcowe związki od nich pochodzące, łatwo możemy sobie przedstawić skład i budowę alkoholów i fenolów, albowiem pochodzą one od węglowodorów przez zastąpienie w nich wodoru grupami (OH) w taki sam sposób, jak związki chlorowcowe tworzą się od tychże węglowodorów przez zastąpienie wodoru chlorowcami. W każdym węglowodorze kilka z kolei at. H można zastępować chlorowcami, podobnie i grupy hydroksylowe mogą zastępować po kilka at. H. Dotychczas jednak nie znamy ani jednego wypadku, w którymby wszystkie at. H były zastąpione przez grupy (OH) i wogóle nie znamy ani jednego alkoholu albo fenolu, w którymby było więcej nad 6 grup hydroksylowych.

Mając w swym składzie grupy hydroksylowe, alkohole i fenole okazują pewne podobieństwo do wodoranów — są jednak wodoranami obojętnymi, albo raczej, na wzór wodoranów wielu metali, są zarazem ciałami słabo zasadowymi i słabo kwasowymi, tak, że bardzo zasadowe metale zastępują w nich wodór hydroksylowy, tworząc pewnego rodzaju sole, gdy pod wpływem silnych kwasów tlenowych — rodnik węglowodorowy, zawarty w alkoholu albo fenolu, zastępuje wodór kwasowy, przyczem

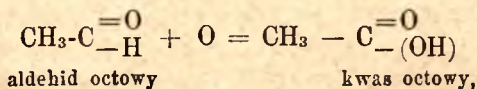
tworzą się związki obojętne, zwane eterami złożonemi, również w pewnym stopniu podobne do soli.

Najprostszy ze wszystkich alkoholów jest metylowy składu  $\text{CH}_3(\text{OH})$  i on też jeden ma grupę hydroksylową, połączoną z at. C, przy którym znajdują się 3 at. H. We wszystkich innych alkoholach, grupa (OH) jest połączona albo z  $\text{CH}_2$  (alkohole pierwszorzędowe) albo z CH (alk. drugorzędowe), albo nakoniec z C (alk. trzeciorzędowe i fenole): stąd wypływa podział tych związków. Inna zasada podziału polega na ilości grup hydroksylowych: alkohole w ścisłym znaczeniu słowa mają jedną taką grupę w swym składzie i nazywają się jednorodnymi; glikole mają dwie grupy (OH) i są alkoholami dwuhydroksylowymi; gliceryny mają trzy grupy (OH) i są alk. trójhdroksylowymi; znamy prócz tego cztero- i sześciohydroksylowe alkohole. Tak samo i fenole mieć mogą 1, 2, 3 i 5 grup (OH).

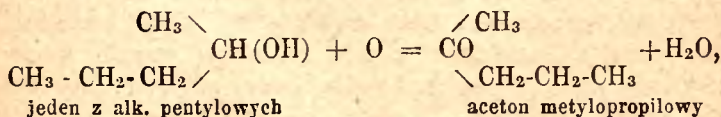
Ze wszystkich reakcyj tych ciał najważniejsze jest ich utlenienie, gdyż daje ono początek ważnym gromadom związków organicznych. Alkohole pierwszorzędowe przy słabym utlenieniu przechodzą w aldehydy, związki uboższe w wodór. Np.:



aldehyd zaś w dalszym ciągu bardzo łatwo utlenia się na kwas z taką samą ilością atomów węgla:

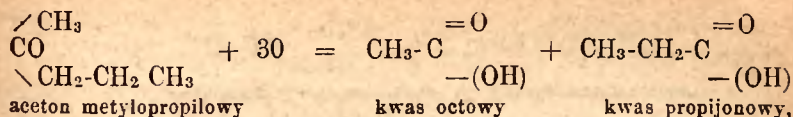


ostatecznym więc produktem utlenienia alkoholu pierwszorzędowego jest kwas organiczny z taką samą ilością at. C. — Alkohole drugorzędowe przy słabym utlenieniu przechodzą w aceton. Np.



aceton zaś w dalszym ciągu utlenia się na mieszaninę dwu kwasów:

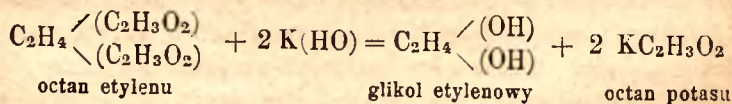
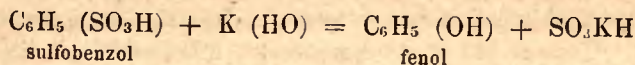
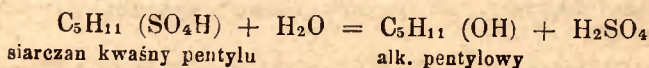
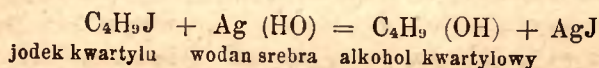




ostatecznym więc produktem utlenienia alkoholu drugorzędowego jest mieszanina dwu kwasów, mających w swym składzie (każdy) mniej at. C, niż alkohol. — Nakoniec alkohole trzeciorzędowe i fenole przy utlenieniu nie dają żadnych charakterystycznych produktów i zwykle cząsteczki ich rospadają się, tak, że produktami ich utlenienia są dwutlenek węgla i woda.

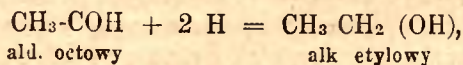
W węglowodorach niepodobna zastąpić atomu wodoru wprost przez grupę (OH) — należy pierwiej na miejsce wodoru wprowadzić chlorowec, albo jaką grupę złożoną. Stąd:

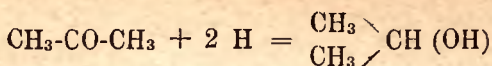
1. Pierwszy sposób otrzymywania alkoholów polega na działaniu wodorów metalicznych, a niekiedy nawet i wody na chlorowcowe związki, pochodzące od węglowodorów, albo na produkty zastąpienia wodoru w węglowodorach przez grupy kwasowe, np. (SO<sub>4</sub>H), (SO<sub>3</sub>H), (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) i t. d.



Te sposoby są najogólniejsze — pozwalają otrzymywać wszelkie alkohole, a przytem, jak dostrzedz łatwo, rzucają jasne światło na ich budowę.

2. Z aldehydów i acetonów tworzą się alkohole pod działaniem wodoru in statu nascendi:





aceton dwumetylowy

alk. propilowy 2-gorzędowy

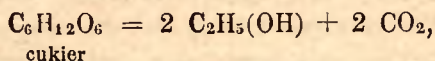
Oprócz przytoczonych sposobów istnieje wiele jeszcze innych metod otrzymywania alkoholów i fenolów zapomocą reakcyj podobnie prostych i wyraźnych jak powyższe, a nadto wiele zjawisk bardziej złożonej natury, jak np. fermentacja, suchą dystylacja itp. daje początek tym związkom.

**Alkohol metylowy, CH<sub>3</sub>(OH).** Związek ten jest jednym z produktów suchej dystylacji drzewa i dlatego bywa nazywany spirytusem drzewnym. Niektóre związki, spotykane w przyrodzie, a zawierające w swym składzie grupę metylową, wydają ten alkohol przy odpowiedniem traktowaniu — tak zachowuje się przyjemnie pachnący olejek z rośliny *Gaultheria procumbens*, który, będąc salicylanem metylu, przy ogrzewaniu z wodanem potasu daje salicylan potasu i alk. metylowy. — Alk. metylowy jest płynem bezbarwnym z silnym zapachem spirytusowym, ze smakiem palącym; miesza się z wodą we wszystkich stosunkach i jest od niej lżejszy; wre przy 66°. Bywa używany do wyrabiania lakierów, do palenia zamiast spirytusu zwyczajnego i t. d.

**Alkohol etylowy, CH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub>(OH).** Najdawniej i najlepiej znany ze wszystkich alkoholów, w życiu codziennem nosi nazwę spirytusu. Tworzy się przy fermentacji alkoholowej rozmaitych ciał cukrowych. — Fermentacją nazywają szereg przemian chemicznych, odbywających się przy udziale t. zw. fermentów albo zaczynów. Fermentem może być związek chemiczny, pozornie nieprzyjmujący udziału w przemianie, albo organizm, którego sprawy życiowe powodują przemianę chemiczną. Do wyrabiania spirytusu używa się płynów, zawierających w sobie cukier, mogący fermentować: takim płynem może być sok wyciśnięty ze słodkich owoców lub innych części roślin, bulw, korzeni itp., albo też odwar z ziarn zbożowych, ziemniaków i wogóle mącznych produktów roślinnych, w których mączka (krochmal), pod wpływem fermentu zwanego dyjastazem, przeszła w mieszaninę dekstryny i glukozy (cukru). Fermentem



spirytusowym są rożdże, to jest mikroskopowe jednokomórkowe rośliny, które w słabym roztworze cukru, w obecności materij azotowych i fosforanów, szybko rozwijają się i rozmnażają przez podział. Drożdże karmią się cukrem, przyczem jako część niepotrzebna do ich odżywiania wydziela się alkohol, a jako produkt przemiany materij w organizmie drożdży — dwutlenek węgla. Główną sprawę fermentacyi można przeto wyrazić zapomocą równania:



jednakże w istocie fermentacyja spirytusowa jest bardziej złożoną przemianą, gdyż oprócz alk. etylowego, tworzą się przy niej inne jeszcze alkohole: propilowy, kwartyłowy, pentylowy, a nadto gliceryna i kw. bursztynowy. — Sfermentowany płyn poddają następnie dystylacyi, przy której starają się najniżej wrący ze wszystkich produktów fermentacyi alk. etylowy oddzielić od wody i zanieczyszczeń. Pomimo różnicy punktów wrzenia alk. etylowy nie oddziela się całkowicie od wody przez samą dystylacyją, tak, że najbardziej bezwodny alkohol, jaki można otrzymać w gorzelnii, zawiera w sobie jeszcze aż do 10% wody; podobnie zawiera on w sobie i mięszaninę alkoholów homologicznych, zwaną w technice olejkim niedogonowym. Surowy wyrób gorzelniany, będący mięszaniną wody, alkoholu etylowego i olejku niedogonowego, nosi nazwę okowity. Olejek niedogonowy oddala się z mięszaniny zapomocą precedzania jój (filtrowania) przez węgiel drzewny, wodę zaś oddzielić w całości można tylko zapomocą ciał silnie ją przyciągających, np. wapna niegaszonego, tlenku barytu i t. p; chlorek wapnia, służący do odwadniania innych płynów, tu nie może być użyty, bo alk. etylowy tworzy z nim związek chemiczny.

Czysty alk. etylowy jest płynem bezbarwnym ze słabym zapachem i palącym smakiem; c. wł. 0,789, p. wrz. 78,4. Z wodą mięsza się we wszystkich stosunkach, a mięszanina zagrzewa się i ma mniejszą objętość niż suma obj. części składowych; największe ogrzanie i najznaczniejsze zmniejszenie obj. ma miejsce, gdy mięszamy 1 cząsteczkę  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})$  i 3 cząst.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Alk. etylowy łatwo się zapala, dając płomień mało świecący; zmieszany ze znaczną ilością wody łatwo utlenia się pod wpływem fermentu żyjącego, zwanego mycoderma, na aldehyd, a następnie kwas octowy; bezwodny utlenia się w takiż sam sposób przy działaniu tlenu zawartego w porach ciał dziurkowatych, np. gąbki platynowej; ciała silnie utleniające, jak trójtlenek chromu, spalają alk. etylowy na  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . — Alkohol etylowy rozpuszcza w sobie wiele ciał rozpuszczalnych w wodzie, między innymi wiele soli; nadto rozpuszcza w sobie tłuszcze, żywice i wogóle prawie wszystkie związki węgla; na tem polegają rozliczne jego zastosowania w technice fabrycznej i pracowniach. Jako ciało silnie łączące się z wodą, zabiera ją z rozmaitych materij — suszy i chroni od zepsucia; dlatego używają go do konserwowania okazów botanicznych i zoologicznych w muzeach.

Do najważniejszych własności alk. etylowego należy jego działanie na organizmy zwierzęce. Na równi z chloroformem i mnóstwem innych związków węgla, do liczby których należy wiele alkoholów, alkohol etylowy działa na mózg i układ nerwowy i powoduje zaburzenia w ich funkcjach. Jest on prawdziwą trucizną, która we właściwej ilości użyta spowoduje zatrucie śmiertelne, gdy w małej dozie wywołuje objawy, znane pod nazwą upojenia. Upojenie, w miarę ilości użytego alkoholu, przedstawia rozmaite fazy, z których najpierwsza odznacza się podnieceniem i ożywieniem funkcij organizmu. Wszystkie napoje upajające winny swe własności alkoholowi etylowemu — jedno z nich, wogóle zwane wódkami, przygotowują się z alkoholu czystego, który miesza się z wodą, cukrem i pachnącemi przyprawami, inne, jak wino, miód, piwo, są to sfermentowane płyny cukrowe, których nie poddaje się dystylacji; te ostatnie mogą więc zawierać w sobie pożywne dla organizmu materje azotowe i t. zw. ekstraktowe oraz sole kw. fosforne i do pewnego stopnia są pokarmami.

**Alkohole propilowe**,  $\text{C}_3\text{H}_7(\text{OH})$ . Pamiętając, że wzór propanu jest  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{CH}_3$ , łatwo przewidzieć możemy istnienie dwu alkoholów od tego węglowodoru pochodzących, z których jeden będzie miał wzór  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CH}_2(\text{OH})$  i będzie przeto alk. propilowym pierwszorzędowym, drugi zaś —  $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$



będzie alk. drugorzędowym. Nazywamy jeszcze pierwszy z nich alk. propilowym normalnym, a drugi — izopropilowym. Alk. normalny tworzy się przy alkoholowej fermentacji cukru i znajduje się w olejku niedogonowym oraz w różnych napojach spirytualnych. Przy utlenieniu wydaje sobie odpowiadający aldehyd,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$ , a następnie kwas propijonowy,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$ . Alk. izopropilowy jako produkt utlenienia daje aceton dwumetylowy,  $\text{CH}_3\text{CO-CH}_3$ , który dalej utlenia się na kwasy octowy,  $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}$  i mrówkowy,  $\text{HCO}_2\text{H}$ ; ten ostatni łatwo utlenia się dalej jeszcze na  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ .

Alkohole kwartylowe,  $\text{C}_4\text{H}_9(\text{OH})$ , zwane najczęściej butylowemi. Znamy cztery izomeryczne alkohole składu  $\text{C}_4\text{H}_9(\text{OH})$ , to jest tyle, ile ich przewiduje teoria budowy chemicznej związków węgla. Są to:

- 1)  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2(\text{OH})$  alk. normalny kwartylowy (1szorzędowy),
- 2)  $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \backslash \\ \text{CH}_3 / \end{array} \text{CH-CH}_2(\text{OH})$  alk. izokwartylowy (1-rzędowy),
- 3)  $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \backslash \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2 / \end{array} \text{CH}(\text{OH})$  alk. kwartylowy drugorzędowy,
- 4)  $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \backslash \\ \text{CH}_3\text{-C}(\text{OH}) \\ \text{CH}_3 / \end{array}$  alk. kwartylowy trzeciorzędowy.

Już przy tej liczbie izomerycznych alkoholów, a więc tembardziej przy znaczniejszej, występuje na jaw potrzeba nazywania ich w sposób racjonalny. Dogodną terminologiją alkoholów utworzono na zasadzie następującej: Alk. metylowy został nazwany karbinolem i wszystkie jego homologi uznane za produkty zastąpienia w nim wodoru przez grupy węglowodorowe; w tem znaczeniu alk. etylowy będzie metylo-karbinolem, alk. propilowy normalny — etylokarbinolem, a izopropilowy dwumetylokarbinolem; z czterech zaś alk. kwartylowych pierwszy otrzyma miano propilokarbinolu, drugi — izopropilokarbinolu, trzeci metyloetylokarbinolu, a czwarty — trójmetylokarbinolu. — Z alkoholów tych izopropilokarbinol i trójmetylokarbinol znajdują się w olejku niedogonowym.

Alkohole pentyłowe,  $C_5H_{11}(OH)$ , zwane pospolicie amilowemi, według teorii budowy istnieć powinny w ośmiu modyfikacjach izomerycznych, lecz w praktyce dotychczas znany ich sześć tylko. Z nich izobutylokarbinol,  $(CH_3)_2-CH-CH_2-CH_2(OH)$ , jest co do ilości główną częścią składową olejku niedogonowego i obficie tworzy się w gorzelniach, szczególnie przy otrzymywaniu spirytusu z ziemniaków. Jest on silnie trujący, a zapach jego (zapach „kotła“) jest nieprzyjemny i sprowadza kaszel.

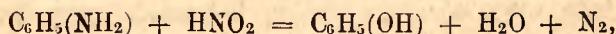
Od węglowodorów etylenowych pochodzą alkohole jednohydroksylowe ogólnego składu  $C_nH_{2n-1}(OH)$ , których przedstawicielami mogą być alk. winilowy  $C_2H_3(OH)$  i najlepiej z nich wszystkich zbadany alk. alilowy  $C_3H_5(OH)$ . W wielu względach są one podobne do poprzednio opisanych: tak np. alk. alilowy  $CH_2=CH-CH_2(OH)$ , jako pierwszorzędowy, daje przy utlenieniu swój aldehyd,  $CH_2=CH-CHO$ , zwany akroleiną, który dalej utlenia się na kw. akrylowy,  $CH_2=CH-CO_2H$ .

Przejdziemy teraz do związków hydroksylowych, które pochodzą od węglowodorów aromatycznych. Ta gromada związków odznacza się większą różnorodnością we względnie swęj budowy, aniżeli dotychczas opisane alkohole, ponieważ do wszystkich przyczyn tęj różnorodności, znanych nam dotychczas, przybywa jeszcze jedna, a mianowicie, czy grupa hydroksylowa zastępuje wodór w pierścieniu benzolowym, czy też w łańcuchu bocznym. W drugim wypadku związek hydroksylowy jest prawdziwym alkoholem i okazuje najzupełniejszą analogiją z alkoholami pochodzącymi od węglowodorów, np. naftowych, w pierwszym jednak — ma on pewną odrębność charakteru, która każe nam nadać mu i odrębne miano fenolu. Fenole mają za tem grupę hydroksylową przy pierścieniu benzolowym, to znaczy — przy atomie węgla niepołączonym bezpośrednio z wodorem. Są one więc zbliżone we względzie budowy do alkoholów trzeciorzędowych, lecz we własnościach różnią się od nich nieco, a mianowicie są związkami daleko trwalszemi i przytem bardziej zbliżają się do kwasów: alkohole bowiem mogą wymieniać swój wodór hydroksylowy tylko na metale najsilniej zasadowe i to wyłącznie przy działaniu samych metali, gdy

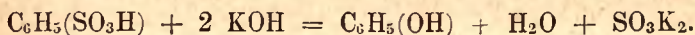


fenole wymieniają go na rozmaite metale przy działaniu nie tylko samych metali, lecz także tlenków i wodorów. Prócz tego w fenolach wodór benzolowy łatwo się wymienia na rozmaite pierwiastki i grupy, np. grupę nitrową (NO<sub>2</sub>), sulfonową (SO<sub>3</sub>H) i powstają wtedy związki jeszcze wyraźniej kwaśne od samych fenolów.

Benzol, niemając łańcucha bocznego, nie wytwarza wcale alkoholów właściwych, lecz tylko fenol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (OH). Ciało to, będące typowym fenolem, znajduje się niekiedy w stanie gotowym, oraz w postaci związków od niego pochodzących, w rozmaitych substancjach roślinnych i zwierzęcych, np. w t. zw. stroju bobrowym, w moczu zwierząt roślinożernych. Tworzy się przy suchej dystalacji drzewa i węgla kamiennego i należy przeto do składu produktów téj dystalacji — kreozotu i smoły z fabryk gazowych. Otrzymują go z téj ostatniej i w tym celu częścią jęj wracą między 150 a 200° kłóćą z roztworem wodoru sodu, przyczem fenol (i jego homologi) tworzy fenolat sodu, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(ONa), który pod działaniem kwasu solnego lub siarczanego wydziela fenol. Wydzielony oczyszcza się przez dystalację. Tworzy się nadto fenol z amidobenzolu czyli aniliny, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(NH<sub>2</sub>), przez działanie kw. azotawego:



z sulfobenzolu, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(SO<sub>3</sub>H) przez działanie wodoru alkalicznego:



Te sposoby są analogiczne ze sposobami otrzymywania innych fenolów homologicznych.

Fenol bywa w praktyce nazywany kwasem karbolowym. Jest to ciało krystaliczne białe, topiące się przy 40°, a wrące przy 184°; zapach jego jest silny i charakterystyczny, smak w najwyższym stopniu palący. Fenol z wodą tworzy płynne związki, które powstają, jeżeli fenol przechowujemy w nie szczelnie zamkniętych naczyniach; jest jednak w wodzie dość trudno rozpuszczalny. Barwi się on z wolna na czerwono i brunatno z nieznanymi bliżej powodów. Fenol przeprowadza płynne białko w ścięte, jest jednym z najsilniejszych środków przeciw-

gnilnych czyli antyseptycznych i używa się do powstrzymania gnicia i innych rodzajów fermentacji; jest zarazem gwałtowną trucizną. Zastosowania fenolu są bardzo liczne i rozmaite: używają go, jako środka konserwującego drzewo i inne podobne materiały, które w tym celu pokrywają smołą z fabryk gazowych; jako środka, powstrzymującego ropienie i wogóle chorobliwe procesy w ranach; jako środka dezynfekcyjnego; nakoniec wiele związków, pochodzących od fenolu, ma rozmaite ważne w technice własności — tak np. trójnitrofenol,  $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ , zwany kwasem pikrynowym, jest materiałem wybuchowym i farbiarskim. różne inne związki fenolowe są barwnikami itd.

Od toluolu  $C_6H_5-CH_3$ , pochodzi pierwszy właściwy alkohol aromatyczny,  $C_6H_5-CH_2(OH)$ , zwany alk. benzyłowym, oraz trzy izomeryczne z nim i między sobą fenole:  $C_6H_4(OH)CH_3$  (1, 2) ortokresol,  $C_6H_4(OH)-CH_3$  (1, 3,) metakresol i  $C_6H_4(OH)-CH_3$  (1, 4) parakresol. Alk benzyłowy jest zupełnym analogiem alkoholów tłuszczowych: otrzymuje się z aldehydu benzyłowego,  $C_6H_5-COH$  działaniem wodoru in statu nascendi, a także z chlorku benzyłu,  $C_6H_5-CH_2Cl$ , przy utlenieniu zaś przechodzi zrazu w aldehyd benzyłowy, a następnie w kw. benzoesowy,  $C_6H_5-CO_2H$ . Jest on płynem bezbarwnym ze słabym przyjemnym zapachem, jego estry znajdują się w balsamach peruwijańskim i toluzańskim i w części nadają im przyjemny zapach — Kresole we wszystkich względach są podobne do fenolu i tylko własności ich są mniej energiczne.

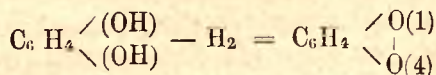
---

**Alkohole dwuhidroksylowe** nazywamy wogóle glikolami. Teoretycznie mogą one pochodzić od węglowodorów wszystkich szeregów, w rzeczywistości jednak liczba znanych glikolów jest o wiele mniejsza od liczby znanych alkoholów jednohydroksylowych. Jako typ glikolu tłuszczowego opiszemy glikol etylenny,  $CH_2(OH)-CH_2(OH)$ . Tworzy się on przez działanie wodoru potasu na octan etylenu, jest gęstym płynem z p. wrz.  $197^\circ$  i ma smak słodkawy. Przy utlenieniu zachowuje się jak alkohole pierwszorzędowe, tylko daje większą liczbę pośrednich produktów utlenienia. Między bowiem glikolem,  $CH_2(OH)-CH_2(OH)$ , a odpowiadającym mu kwasem szczawiowym  $CO_2H-CO_2H$ , znaj-



duje się cały szereg związków, zawierających w składzie swoim grupy hydroksylowe, aldehydowe (COH) i kwasowe (CO<sub>2</sub>H), np. CH<sub>2</sub>(OH)·CO<sub>2</sub>H — kw. glikolowy, CHO·CHO — glioksal czyli aldehyd glikolu etylenowego, CHO·CO<sub>2</sub>H — kw. glioksyłowy. — Glikole mogą podlegać t. zw. kondensacyi, szczególnemu zjawisku, przy którym n cząsteczek glikolu traci m cząsteczek wody, skutkiem czego tworzą się związki bardziej złożone. Tak np. 2 cząst. glikolu etylenowego przez stratę 1 cząst. wody dają glikol dwuetylenowy: 2 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O = (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O(OH)<sub>2</sub>; trzy cząst. glikolu etylenowego, tracąc 2 cząst. wody, dają glikol trójetylenowy: 3 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> — 2 H<sub>2</sub>O = (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> itd. Te kondensowane związki są także alkohołami dwuhidroksylowemi.

Pominąwszy glikole, pochodzące od węglowodorów innych szeregów, przechodzimy do glikolów aromatycznych. Najważniejsze z nich są fenolami dwuhidroksylowemi, a przykładem takich związków mogą być *pr. katechina* C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> (1, 2) *rezorcyna* — C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> (1, 3) i *hydrochinon* — C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> (1, 4). Nazwijąc grupę hydroksylową przez skrócenie „oksy“, możemy tworzyć prawidłowe nazwiska fenolów tak, że fenol właściwy C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(OH) nazwiemy oksybenzolem, a wtedy trzy przytoczone związki otrzymują nazwy: ortodwuoksybenzolu, metadwuoksybenzolu i paradwuoksybenzolu. Paradwuoksybenzol i jego homologi z położeniem grup hydroksylowych 1, 4 odznaczają się wspólną własnością, że, tracąc 2 at. H z grup hydroksylowych, przechodzą w związki zwane chinonami. Tak z paradwuoksybenzolu przez podobną stratę, następującą przy słabem utlenieniu, tworzy się chinon właściwy czyli benzochinon C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>:



Z węglowodorów, które należą do szeregów wyższych niż aromatyczny, chinony tworzą się bardzo łatwo. Tak np. z antracenu, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>, odpowiedni chinon, zwany antrachinonem, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> powstaje przez utlenienie samego węglowodoru i wielu związków od niego pochodzących. Chinony chętnie wymieniają swój wodór na rozmaite pierwiastki, np. chlorowce i na grupy złożone, jak hydroksylową, sulionową, nitrową i t. p. Z antrachi-

nonu, przez ogrzanie z dymiącym kwasem siarczanym, między innymi produktami, tworzy się **dwusulfoantrachinon**,  $C_{14}H_6(SO_3H)_2O_2$ , który znowu przez stopienie z wodanem sodu wydaje **dwuoksy-antrachinon**,  $C_{14}H_6(OH)_2O_2$ . Ten ostatni związek ma charakter fenolu antracenenowego dwuhidroksylowego, w którym zamiast 2 at. H jest grupa  $O_2$ . Stanowi on niezmiernie ważny produkt fabryczny zwany alizaryną i używa się w przemyśle farbiarskim do barwienia na rozmaite kolory. W rzeczy samej, wszystkie fenole z pewnymi metalami wytwarzają barwne związki (fenolaty), wiele z nich przeto ma zastosowanie farbiarskie, lecz żywotność i trwałość barwy związków alizarynowych przenosi wszystkie barwniki fenolowe. Alizarynę dawniej otrzymywano z korzenia marzany (*Rubia tinctorum*) zwanego krapem, dziś jednak otrzymują ją z antracenu, który znajduje się, jak pamiętamy, w smole z fabryk gazu oświetlającego. Alizaryna jest pięknym ciałem krystalicznym barwy ciemno-pomarańczowej, w alkaliach rospuszcza się ze wspaniałym fioletowo-purpurowym zabarwieniem, z glinem i cyną daje czerwone osady (lakki), z żelazem — fioletowo-czarne.

---

Spomiędzy alkoholów trójhidroksylowych najważniejsza jest **gliceryna**,  $C_3H_5(OH)_3$ . Pochodzi ona od propanu i ma budowę  $CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)$ . Wszelkiego rodzaju tłuszcze, tak roślinne jak i zwierzęce, są to związki, pochodzące od gliceryny przez zastąpienie w niej wodorów hydroksylowych rodnikami kwasowymi — są to więc t. z. etery złożone gliceryny. Tak np. lój zwierzęcy jest mieszaną olejanu, palmitynianu i stearynianu glicerylu. Jako przykład podać możemy skład palmitynianu glicerylu:  $C_3H_5(O.C_{16}H_{31}O)_3$ . Pod działaniem wodanów alkalicznych, słabych kwasów nieorganicznych, a nawet przegrzanej pary wodnej, następuje przyłączenie trzech cząsteczek wody do tłuszczu, przyczem cząsteczki te tak się rozdzielają, że gliceryl, ( $C_3H_5$ ), łączy się z trzema grupami (OH) a grupy kwasowe otrzymują po 1 at. H, odradzając kwasy. Jeżeli podobna przemiana odbywa się przy udziale ciał alkalicznych, to



zamiast wolnych kwasów tworzą się ich sole z potasowcami, które znamy z życia codziennego pod nazwiskiem mydeł. Mydła więc przygotowują się przez ogrzewanie tłuszczów z wodanami alkalicznymi, a pobocznym produktem przy ich fabrykacji jest gliceryna. Gliceryna stanowi gęsty płyn z c. wł. 1,27, wre przy 290°, przyczem częściowo rozkłada się, zupełnie czysta zamarza już około + 7°. Ma ona smak bardzo słodki, zapachu nie posiada, z wodą miesza się we wszystkich stosunkach i rozpuszcza w sobie wiele ciał mineralnych i organicznych. Głównym produktem utlenienia gliceryny jest kw. glicerynowy,  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{-CO}_2\text{H}$ , przy jej utlenianiu jednak tworzy się wiele innych związków; wogóle przy rozmaitych przemianach chemicznych gliceryna wydaje produkty, pochodzące od propanu, a często rospada się, dając związki z mniejszą ilością at. C w cząsteczce. — Gliceryna nie wytwarza wcale pary przy temperaturach niższych od jej punktu wrzenia — nie wysycha więc i chroni od wysuszenia przedmioty nią zmoczone, tembardziej, że przyciąga wilgoć z powietrza. Na tem opiera się użycie gliceryny do smarowania szczególnież wyrobów skórzanych. Dla tego samego powodu jest ona środkiem toaletowym. Niekiedy korzystają z jej słodkiego smaku i używają jej zamiast cukru, np. do słodzenia wina, a w tem użyciu okazuje tę wyższość nad cukrem, że daleko trudniej fermentuje. Nakoniec przygotowują jej eter z kw. azotnym, znany pod niewłaściwą nazwą nitrogliceryny, który używa się jako potężny środek wybuchowy i służy do wyrabiania dynamitu.

Z trójhydroksylowych fenolów wymienimy tylko pirogalinę,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ , lepiej znaną pod niewłaściwym nazwiskiem kwasu pirogalusowego. Pirogalinę otrzymują przez ogrzewanie kwasu galusowego,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{CO}_2\text{H}$ , który rospada się przy tem na  $\text{CO}_2$  i  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ , a sam tworzy się z taniny, materji garbnikowej, zawartej w galasie i innych garbnikach. Pirogalina jest ciałem krystalicznym, rozpuszczalnym w wodzie, a jeszcze łatwiej w alkaliach. Rostwory alkaliczne pirogaliny pochłaniają tlen z powietrza, barwiąc się na ciemno-brunatno i służą do przybliżonego oznaczania tlenu w mieszaninach gazowych. Pirogalina wydziela ze związków rtęć, srebro i złoto w stanie metalicznym i dlatego używają jej w sztuce fotograficznej do

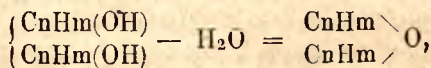
wywoływania obrazu utworzonego na czułej warstwie związków srebrnych.

Co do związków alkoholowej natury zawierających w sobie więcej niż trzy hydroksyle, to znamy ich niewielką tylko liczbę, a i to niedokładnie. Tak np. erytryt,  $C_4H_6(OH)_4$ , jest czterohidroksylowym alkoholem, pochodzącym od kwartanu; mannit,  $C_6H_8(OH)_6$  i izomeryczny z nim dulcyt są alkoholami sześciohidroksyłowymi, pochodzącymi od heksanów. — Nakoniec wiele ciał o budowie nieznanj zbliza się do alkoholów przez pewne swoje własności — mamy tu na myśli tak zwane wodany węgla, do których należą cukry, błonnik, mączka itp. — my jednak opiszemy je na innem miejscu.

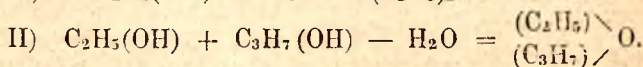
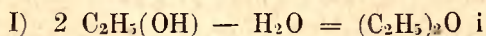
## II. Etery.

Kiedy pewna liczba cząsteczek jakiegokolwiek alkoholu traci pewną liczbę cząsteczek wody ze swoich grup hydroksylowych, powstają wtedy związki, które do alkoholów są w takim stosunku, jak tlenki kwasowe do kwasów, albo tlenki zasadowe do wodoranów zasadowych. Związki te, które są zatem bezwodnikami alkoholów, nazywamy eterami.

Najważniejsze etery i najlepiej zbadane powstają z alkoholów jednohydroksylowych przez stratę 1 cząst.  $H_2O$  z 2 cząst. alkoholu. Równanie ogólne takiego tworzenia się eterów daje się wyrazić:



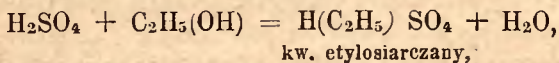
a przeto etery można jeszcze uważać za tlenki tych rodników węglowodorowych, które w alkoholach były złączone z grupą (OH). — Etery tworzą się w sposób wyżj przedstawiony zarówno przy odjęciu wody z 2 cząst. jednego i tegoż samego alkoholu, jak i z 2 cząst. rozmaitych alkoholów; tak np:



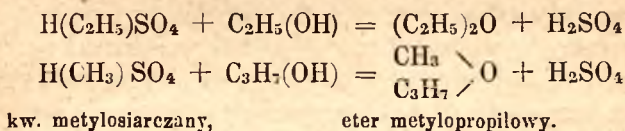


W pierwszym wypadku tworzą się etery proste, w drugim — mieszane. — Najważniejsze sposoby tworzenia się eterów są następujące:

1) Działanie kwasu siarczanego (i wielu innych kwasów) na alkohole. W pierwszej fazie powstaje tu rodzaj kwaśnej soli, t. zw. kw. alkoholsiarczany, tak np.:

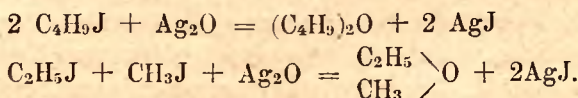


a związek ten, w którym grupa etylowa zastępuje miejsce 1 at. H w kw. siarczanym, działa w drugiej fazie na alkohol, dając eter i odradzając kw. siarczany:

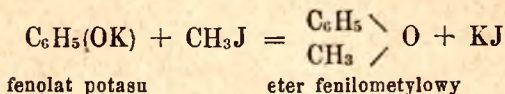


W praktyce obie fazy mogą być połączone: tak eter dwuetylowy wyrabiają fabrycznie w taki sposób, że do kw. siarczanego, ogrzanego do 140° przylewają nieustannie alkoholu etylowego; w tej temp. utworzony kw. etylosiarczany działa na alkohol — powstaje eter i natychmiast dystyluje się, a kw. siarczany pozornie pozostaje bez zmiany. Teoretycznie daną ilością kwasu siarczanego można przeprowadzić w eter (etryfikować) nieograniczenie wielką ilość alkoholu, w rzeczywistości jednak przy działaniu wszystkich związków węglowych na kw. siarczany pewna część jego ulega rozkładowi, skutkiem czego trzeba go od czasu do czasu dodawać. Dopóki nie znano działania kw. etylosiarczanego na alkohol, sądzono, że kw. siarczany swoją obecnością wpływa na tworzenie się eteru z alkoholu i uważano to za wpływ jakiejś nieznanej siły katalitycznej.

2) Działanie tlenku srebra na chlorowcowe związki węglowodorów:



3) Działanie chlorowcowych związków węglowodorów na alkoholaty:



Etery są to związki obojętne, trudniej ulegające przemianom chemicznym niż alkohole; pomimo tego, że łatwo powstają z alkoholów — trudno ulegają odwrotnej przemianie, zaledwie przez silne ogrzewanie z wodą w małej części przechodzą w alkohole. Pod działaniem chlorowców wymieniają na nie swój wodór; przy utlenieniu, któremu trudno się poddają, tworzą te same produkty, co i alkohole.

Eter dwumetylowy,  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ . Gaz, skraplający się przy  $-20^\circ$ , rozpuszczalny w wodzie i nader obficie rozpuszczalny w alk. etylowym. Skroplony, przy szybkim parowaniu obniża bardzo znacznie temperaturę i bywa używany do sztucznego oziębiania.

Eter dwuetylowy,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . Płyn bardzo ruchliwy i lotny; wre przy  $35^\circ$ , a już przy zwykłej temp. ulatnia się z nadzwyczajną szybkością. Bardzo łatwo zapala się, a para jego, zmieszana z powietrzem, stanowi mieszaninę wybuchającą. Zapach jego jest typowym zapachem eterów. Eter dwuetylowy jest mało rozpuszczalny w wodzie, z alkoholem etylowym miesza się we wszystkich stosunkach, a sam rozpuszcza prawie wszystkie ciała rozpuszczalne w alkoholu. Na organizm działa jak alkohol, a mieszanina obu tych ciał stanowi znane powszechnie anodyny czyli krople Hoffmanna. Ten eter jest jednym z ciał najczęściej używanych w pracowniach chemicznych, głównie jako obojętny rozpuszczalnik mnóstwa związków węgla; ma także zastosowania lekarskie i przemysłowe.

Inne etery nie mają ważniejszego znaczenia.

### III. Aldehydy.

Z historii alkoholów wiemy, jakie stosunki łączą te ciała z aldehydami. Każdemu alkoholowi pierwszorzędowemu odpowiada aldehyd, który jest stadyjum pośrednim pomiędzy alko-

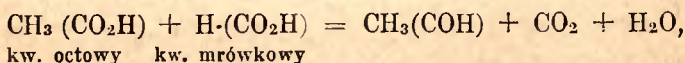


holem a kwasem; jest on od alkoholu względnie bogatszy w tlen, ponieważ na tę samą ilość węgla ma w sobie mniej wodoru (skąd nazwa, skrótowanie alcohol dehydrogenatus — alkohol pozbawiony wodoru). Gdy zaś kwas ma więcej tlenu w cząsteczce na tę samą ilość węgla i wodoru co aldehyd, widzimy przeto, że trzy te stadyja: alkohol, aldehyd i kwas, przedstawiają wyraźne stopniowanie składu.

Aldehydy są ciałami dość często spotykanymi w przyrodzie w stanie czystym albo w mieszaninach z innymi związkami; częściej jeszcze wytwarzają się one z rozmaitych naturalnych produktów pod wpływem przemian fizjologicznych. Sztucznych sposobów ich otrzymywania znamy wiele, tu jednak wspomnimy tylko o następujących:

1. Słabe utlenienie alkoholów pierwszorzędowych. Takie utlenienie następuje częstokroć już pod wpływem tlenu zgęszczonego w porach ciał dziurkowatych (gąbki platynowej).

2. Sucha dystalacja soli (wapiennej, barytovej itp.) odpowiedniego kwasu z mrówczanem wapnia (barytu itp.) Ta przemiana wyraża się przez następujące równanie, np. dla aldehydu octowego:



gdy wodór w kwasach jest zastąpiony przez metale, zamiast  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  powstają węglany metali.

3. Bezwodniki i chlorowcobezwodniki kwasów dają aldehydy pod działaniem wodoru in statu nascendi. Tak np. bezwodnik kwasu masłowego,  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{-CO})_2\text{O}$  z 2 at. H daje 2 cząst. aldehydu masłowego,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{-(COH)}$  i wodę; podobnie np. chlorobezwodnik kw. propijonowego czyli chlorek propijonilu,  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{COCl})$  z 2 at. H daje aldehyd propijonowy,  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{COH})$  i wodę.

Główną własnością aldehydów jest łatwość, z jaką utleniają się, przechodząc w kwasy. Są one wprost ciałami odleniającymi, które wydzielają np. metale szlachetne z ich soli tlenowych. W ich cząsteczce atom tlenu jest z węglem związany dwiema jednostkami powinowactwa  $(-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}})$ , a to po-

dwójne połączenie w wielu razach przechodzi w pojedyncze, przy-  
czem uwolnione jednostki powinowactwa nasycają się nowymi  
atomami albo grupami. Dlatego aldehyły łączą się z amoni-

jakiem  $\left( \begin{array}{c} -\text{C} \\ | \\ -\text{OH} \\ | \\ -\text{H} \\ | \\ -\text{NH}_2 \end{array} \right)$ , z siarkonami kwaśnymi potasowców

$\left( \begin{array}{c} -\text{C} \\ | \\ -\text{OH} \\ | \\ -\text{H} \\ | \\ -\text{SO}_3\text{Na} \end{array} \right)$  i t. p. — Wszystkie aldehydy należą do ciał

najłatwiej ulegających polimeryzacji i kondensacji. Nakoniec  
aldehydy, utleniając się w roztworach alkalicznych, wydają białe  
światło w ciemności. To zjawisko, odkryte przez prof. Br. Ra-  
dziszewskiego ze Lwowa, posłużyło mu do objaśnienia fosfore-  
scencji wielu żywych tworów przyrody.

**Aldehyd mrówkowy**,  $\text{CH}_2\text{O}$  czyli  $\text{H}\cdot\text{COH}$ . Związek ten trudno  
otrzymać w stanie czystym z powodu nadzwyczajnej skłonności  
do utlenienia i do polimeryzacji. Tworzy się on przy prze-  
puszczaniu pary alk. metylowego, pomieszanej z powietrzem  
nad platyną ogrzaną do czerwoności, przyczem jednak pewna  
część alkoholu zostaje całkowicie spalona, a z tworzącą się  
przez to wodą aldehyd daje związek.

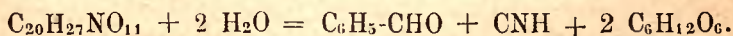
**Aldehyd octowy**,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  czyli  $\text{CH}_3\cdot\text{COH}$ , najlepiej i najdawniej  
znany ze wszystkich aldehydów. Tworzy się on przy utlenieniu  
mnóstwa ciał organicznych bardziej złożonych, np. mączki, cu-  
kru, białka i t. d. Jest to płyn bardzo lotny ze szczególnym  
zapachem, przyjemnym lecz odurzającym, lżejszy od wody,  
z p. wrz  $21^\circ$ ; w wodzie, alk. etylowym i eterze rozpuszcza się  
we wszystkich stosunkach. Aldehyd octowy w niskiej temper.  
w obecności najmniejszych nawet śladów kwasów, przechodzi  
w polimeryczny metaaldehid, ciało krystaliczne wrące około  $100^\circ$   
i wydające przy wrzeniu napowrót aldehyd. Również polime-  
ryczny związek, paraaldehid tworzy się z ald. oct., gdy ten  
ostatni pozostaje przez czas dłuższy w zetknięciu z kw. siar-  
czanym przy temp. zwyczajnej. Paraaldehid jest ciałem kry-  
stalicznem składu  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ , t. j.  $3(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})$  i przy ogrzewaniu  
jego pary przechodzi napowrót w ald. octowy. — Aldehyd octo-  
wy utlenia się, jak wszystkie aldehydy, bardzo łatwo i daje  
przy tem początek kwasowi octowemu. Utlenienie takie może



nastąpić kosztem tlenu, znajdującego się w związkach metali szlachetnych, szczególnie, jeżeli te związki są rozpuszczone w płynach alkalicznych. Tak np. roztwór azotanu srebra w amoniaku pod działaniem aldehydu wydziela srebro metaliczne. Jeżeli przemiana ta odbywa się w naczyniu szklanem, to srebro w postaci świetnej metalicznej powłoki osiada na szkłe. Takim sposobem częstokroć przygotowują zwierciadła. Używając związku platynowego, można szkło pokryć warstewką metalicznej platyny i otrzymać zwierciadło platynowe, trwalsze od srebrnego. Aldehyd octowy łączy się wprost z amonijakiem gazowym na ciało krystaliczne składu  $\text{CH}_3\text{-CH} \begin{matrix} \diagup (\text{OH}) \\ \diagdown (\text{NH}_2) \end{matrix}$  zwane aldehydoamonijakiem octowym; podobne związki, również krystaliczne, składu  $\text{CH}_3\text{-CH} \begin{matrix} \diagup (\text{OH}) \\ \diagdown (\text{SO}_3\text{M}) \end{matrix}$ , tworzy z siarkonami kwaśnymi potasowców. Pod działaniem wodoru in statu nascendi ald. octowy przechodzi w alkohol etylowy.

Pomijając homologi dwu powyższych aldehydów, wspomniemy tylko pobieżnie o ald. akrylowym,  $\text{CH}=\text{CH}\text{-CHO}$ . Ciało to, zwane akroleiną, tworzy się przy silnem ogrzewaniu gliceryny i tłuszczów i jest przyczyną ostrego nieprzyjemnego zapachu, jaki wtedy czuć się daje.

W gromadzie ciał aromatycznych spotykamy ważny związek, aldehyd benzoesowy,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COH}$ . Ciało to nazywamy olejkiem lotnym gorzkich migdałów, gdyż w przyrodzie wytwarza się on z amigdaliny, materii zawartej w gorzkich migdałach oraz w pestkach wielu owoców. Amigdalina,  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}_{11}$ , pod wpływem fermentu, znajdującego się obok niej w tychże samych owocach, przyłącza 2 cząsteczki wody i zarazem rospada się na aldehyd benzoesowy, cukier i cyjanowodór:

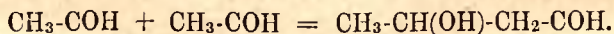


Olejek gorzkich migdałów nie znajduje się więc w stanie gotowym we wspomnianych owocach, lecz powstaje drogą fermentacyi, która odbywać się może tylko w obecności wody. Olejek gorzkich migdałów tworzy się oprócz tego wszystkimi sposobami, podanemi do otrzymywania aldehydów wogóle i przeto bywa otrzymywany sztucznie w fabrykach chemicznych. Jest

on pływem cokolwiek cięższym od wody (c. wł. 1,05) z p. wrz. 180°; zapach jego jest właśnie zapachem gorzkich migdałów i dlatego używają go do rozmaitych przypraw kucharskich i perfumeryjnych. W praktyce chemicznej bardzo często bywa używany.

W grupach węglowodorowych, które w aldehydach są połączone z grupą CHO, można atomy wodoru zastępować przez chlorowce. Z powstających tą drogą związków szczególnie ważny jest t. zw. chloral octowy,  $\text{CCl}_3\text{-CHO}$ , tworzący się z ald. octowego, a także z wielu innych związków, przy działaniu chloru. Tak, między innymi, należy on do liczby produktów działania chloru na alkohol etylowy, a nawet tym sposobem bywa otrzymywany fabrycznie. Chloral ten jest pływem z ostrym zapachem, który jeszcze łatwiej niż aldehyd polimeryzuje się, przechodząc w beskształtne stałe ciało. Chloral łączy się z wodą bardzo chętnie i wydaje z nią wodan chloralu,  $\text{C Cl}_3\text{-CH(OH)}_2$ , białe ciało krystaliczne, łatwo rospuszczalne w wodzie. Związek ten odznacza się znieczulającym i usypiającym działaniem, z powodu którego jest używany w medycynie. — Podobne chlorale tworzą się i z innych aldehydów.

Nakoniec w aldehydach można także zastępować wodór przez hydroksyl, a powstające skutkiem tego związki mieć będą charakter pośredni pomiędzy alkoholami a aldehydami. Typem tego rodzaju związków, których zresztą znamy dotychczas bardzo niewiele, jest alidol (skrótowe z aldehydoalkohol), utworzony przez przestawienie atomów w 2 cząsteczkach aldehydu octowego, spojonych ze sobą:



Jeszcze bardziej złożony charakter posiadają związki, łączące w sobie, oprócz własności alkoholów i aldehydów, nadto i cechy eterów. Jednym z takich związków jest t. zw. wanilina, materia pachnąca wanilii, w której składzie:  $\text{C}_6\text{H}_3\text{(OCH}_3\text{)(OH)(COH)}$ , jak widzimy, z 6 at. H, zawartych w benzolu, jeden jest zastąpiony przez fenolową grupę OH, drugi — przez aldehydową COH, a trzeci — przez  $\text{-O-CH}_3$ . Ciało to otrzymuje



się sztucznie ze związku zwanego koniferyną zapomocą fermentacyi, koniferyna zaś znajduje się w sokach roślin iglastych.

#### IV. Acetony.

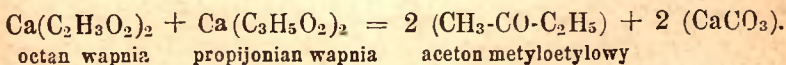
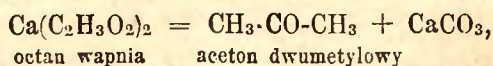
Każdy aldehyd możemy sobie przedstawić jako związek 1 at. H z grupą węglowodorową, połączonych zapomocą grupy CO, zwanéj karboksylem. Jeżeli grupę węglowodorową oznaczymy wogóle przez R, to wzór jakiegokolwiek aldehydu będzie R-CO-H. Podstawiając w tym wzorze H przez jakąkolwiek grupę węglowodorową (np. R albo R<sub>1</sub>), otrzymujemy ogólny wzór acetonów: R-CO-R, albo R-CO-R<sub>1</sub>; w pierwszym razie obie grupy węglowodorowe są jednakowego składu, w drugim — różnego. Acetony więc są to związki grup węglowodorowych, połączonych zapomocą karboksylu.

Wykazane powyżej podobieństwo budowy pomiędzy acetonami i aldehydami, jak również i ta okoliczność, że jedne i drugie związki tworzą się przez słabe utlenienie alkoholów, stanowią przyczynę podobieństwa we własnościach i charakterze chemicznym jednych i drugich związków. Jedne i drugie są związkami obojętnymi, lecz mogą się łączyć z innymi związkami, np. z siarkonami kwaśnymi potasowców. Nakoniec produkty utlenienia, łatwo wytwarzające się z acetonów, są także kwasami, jak przy aldehydach.

Acetony tworzą się:

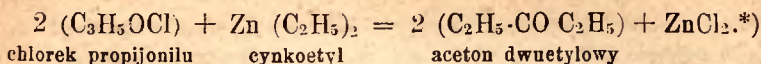
1. Przez słabe utlenienie alk. drugorzędowych. O téj przemianie mówiliśmy już wyżej.

2. Przez suchą dystylacyją soli kw. organicznych z wapiowcami. Naprzykład:



Gdyby jedną z soli był mrówczan (p. wyżej przy aldehydach), zamiast acetonu utworzyłby się aldehyd.

3. Przez działanie związków metaloorganicznych na chlorki rodników kwasowych. Tak:



Nakoniec acetony tworzą się przez suchą dystalację wielu złożonych związków organicznych — drzewa, cukru, mączki i t. d.

Aceton dwumetylowy,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , często wprost acetonem nazywany, tworzy się przy suchej dystalacji drzewa i jest jedną z głównych części składowych t. zw. octu drzewnego, płynu, który powstaje przy owej dystalacji. Aceton dwumetylowy jest ciałem płynnym z p. wrz.  $58^\circ$ , w wodzie rozpuszcza się łatwo, ma przyjemny zapach orzeźwiający. Z siarkonem kwaśnym sodu wydaje połączenie krystaliczne, przy działaniu materij silnie przyciągających wodę (kw. siarczanego) ulega kondensacyi, tracąc kilka cząsteczek wody z kilku swoich cząsteczek, np.  $2 (\text{CH}_3)_2 \text{CO} - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  (tlenek mezytylu),  $3 (\text{CH}_3)_2 \text{CO} - 2 \text{H}_2\text{O} = \text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$  (foron); jeżeli z 3 cząst. acetonu wydzielają się 3 cząst. wody, powstaje węglowodór mezytylen; z amonijakiem aceton łączy się, wytwarzając przytem ciała złożone zasadowej natury. — Aceton rozpuszcza w sobie wiele ciał organicznych i może wybornie zastępować spirytus w przygotowaniu lakierów i tym podobnych przetworów.

Inne acetony, jakkolwiek otrzymano ich i zbadano dość dużo, nie przedstawiają żadnych ciekawych własności. Jedynie więc dla przykładu wymienimy jeszcze:

Aceton dwufenilowy,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$ , inaczéj benzofenon. Związek ten jest ciałem pięknie i łatwo krystalizującym. Oprócz zwykłych sposobów tworzenia się, został on jeszcze otrzymany przez działanie cynku na mieszaninę benzolu z chlorkiem benzoulu. Analogicznie otrzymują się i inne acetony aromatyczne.

## V. K w a s y.

Jedną z najobszerniejszych i najważniejszych gromad stanowią kwasy. Są one bardzo rozpowszechnione w przyrodzie

---

\*) Ten ważny teoretycznie sposób otrzymywania acetonów był odkryty przez prof. Aug. Freunda ze Lwowa.



i zwykle łatwo otrzymują się sposobami sztucznymi, są związkami o własnościach nader wyraźnych i charakterystycznych, stanowią zatem wdzięczny materiał do badania naukowego i nawet częstokroć mają znaczenie praktyczne; z tych zaś powodów są doskonale zbadane, a ich gromada jest zapewne najliczniejszą pomiędzy gromadami związków organicznych.

Przypominamy sobie, że wszystkie kwasy nieorganiczne są związkami wodoru, a dalej, że w kwasach tlenowych ten wodór jest bezpośrednio związany z tlenem, stanowiąc z nim grupę hydroksylową. Kwasy tlenowe nieorganiczne możemy przeto rozpatrywać jako połączenia grup hydroksylowych z pierwiastkami albo grupami kwasowemi. We wszystkich kwasach organicznych znajdujemy również hydroksyle, które z grupą węglowodorową są połączone zapomocą charakterystycznej dla wszystkich kw. org. grupy karboksylowej CO, téj saméj, której obecność zaznaczyliśmy w aldehydach i acetonach. Oznaczając jakąkolwiek grupę węglowodorową przez R, mamy najogólniejszy wzór kwasów organicznych:  $R(CO-OH)_x$ , z którego widzimy, że we wszystkich prawdziwych kw. org. hydroksyle powtarzają się tyleż razy co i karboksyle. Można więc we wzorach łączyć te dwie grupy w jedno ( $CO_2H$ ) i nazywać je karbohidroksylem. — Każda grupa hydroksylowa zawiera w sobie 1 at. H, który może być zastąpiony przez 1 at. jednowartościowego metalu, liczba więc karbohidroksylów oznacza zasadowość kwasu. Te stosunki można zrozumiałe przedstawić, wyprowadzając wzory kwasów organicznych od przypuszczalnego kwasu węglanego, OH-CO-OH. Jeżeli jedną grupę hydroksylową w tym wzorze zastąpimy przez jakikolwiek rodnik węglowodorowy  $R^I$ , to wypadnie nam wzór kwasu organicznego,  $R^I-CO-OH$ . Kwasy wyższej zasadowości pochodzą od kilku cząsteczek kwasu węglanego, w których kilka hydroksylów zastąpiono przez rodnik wyższej wartościowości. Tak z 2 cz. kw. węglanego, zastępując 2 hydroksyle rodnikiem dwuwartościowym  $R^{II}$ , otrzymujemy kwas dwuzasadowy,  $R^{II}(CO-OH)_2$  i t. d.

Jeżeli wodór karbohidroksylowy w kwasie organicznym ulega zastąpieniu przez metal — powstaje sól zupełnie analogiczna z solą jakiegokolwiek kw. nieorganicznego. W kwasach wielozasadowych zastępowanie wodoru przez metale może się

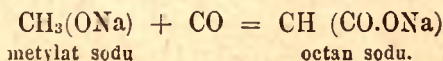
odbywać częściowo, przyczem powstawać mogą sole kwaśne. Jeżeli wodór karbohidroksyowy zostaje zastąpiony przez rodnik z węgla i wodoru złożony — powstaje pewien rodzaj soli organicznej, zwanęj estrem albo eterem złożonym; podobne estry tworzą się także z kwasów nieorganicznych przez zastąpienie wodoru hidroksylowego grupą węglowodorową; estry na wzór soli mogą być obojętne w razie, kiedy wszystek wodór kwasowy został zastąpiony, albo też kwaśne, gdy pewna ilość at. H nie uległa zastąpieniu. Jeżeli pewna liczba cząsteczek kwasu org. traci pewną liczbę cząsteczek wody, tworzy się bezwodnik kwasu — zupełnie, jak przy kw. nieorganicznych. Grupa (OH) w kw. org. może być zastąpiona przez 1 at. chlorowca, przyczem tworzą się chlorowcobezwodniki kw. organicznych. Taż sama grupa ulegać może zastąpieniu przez grupę amidową (NH<sub>2</sub>), skutkiem czego tworzą się amidy; amidy — wydzielając 1 cząst. H<sub>2</sub>O, wydają nitryle. — Widzimy stąd, jak wielka liczba związków organicznych wyprowadza się od kwasów, a dodać trzeba, iż te właśnie związki należą do najważniejszych części składowych żywych organizmów.

W kwasach organicznych nie tylko wodór karbohidroksyowy może ulegać zastąpieniu, lecz także i wodór, należący do grupy węglowodorowej (R). Jeżeli pewna liczba tych ostatnich atomów zostanie zastąpiona np. przez grupy (OH), to mamy ten wypadek, że w jednej i tej samej cząsteczce jedne hydroksyle są połączone z grupą (R) za pośrednictwem karboksylów, a inne bezpośrednio z atomami węgla tej grupy: Związek ma wtedy charakter pośredni pomiędzy alkoholem a kwasem i nosi nazwę alkoholokwasu albo oksykwasu. Znamy także aldehydokwasy, acetonokwasy itp.

Metody otrzymywania kwasów organicznych są bardzo liczne — wymienimy tylko najważniejsze:

1. Utlenienie alkoholów (aldehydów i acetonów). Ten sposób znany już szczegółowo z opisu własności alkoholów, aldehydów i acetonów.

2. Działanie tlenku węgla na alkoholaty sodu: ¶



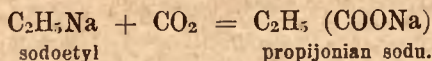
metylat sodu

octan sodu.

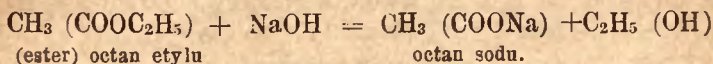


Ten sposób dowodzi pewnej odrębności grupy karboksylowej w składzie kwasu.

3. Działanie dwutlenku węgla na związki metaloorganiczne:

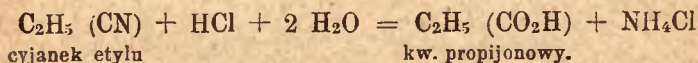


4. Działanie alkaliów na estry kw. organicznych. Estry są bardzo rozpowszechnione w organizmach i, między innymi, ich mieszaniny stanowią wszelkie tłuszcze roślinne i zwierzęce. Pod wpływem alkaliów z estru wytwarza się odpowiadający mu alkohol i sól kw. org.:

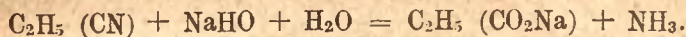


Sole niektórych kw. organ., powstające w powyższy sposób, nazywamy mydlami, stąd sam sposób przygotowania nosi nazwę mydlenia.

5. Nitryle, czyli cyjanki grup węglowodorowych, ogrzewane z kw. nieorganicznymi i wodą, dają sole amonowe tych kwasów i kwasy organiczne:

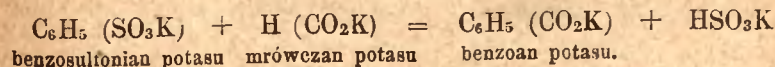


Też same związki, ogrzewane z alkalijskimi i wodą, dają sole kw. organicznych i amonijków:



Na tem opiera się nomenklatura cyjanków: cyjank etylu nazywamy propijonitrylem. Ta metoda pozwala nam przechodzić od związków uboższych w węgiel do bogatszych, ponieważ propijonitryl np. tworzy się ze związków etylowych.

6. Kwasy aromatyczne tworzą się przy topieniu soli kwasów sulfonowych z mrówczanem potasu, np.:



### Kwasy jednozasadowe.

W kwasach tych znajduje się jedna grupa karbohidroksylowa, złączona z grupą węglowodorową. Zależnie od natury tej ostatniej, można kwasy jednozasadowe podzielić na takie same szeregi jak węglowodory. Biorąc wzory ogólne węglowodorów rozmaitych szeregów homologicznych i zastępując w nich 1 at. wodoru jedną grupą  $\text{CO}_2\text{H}$ , otrzymujemy ogólne wzory kw. jednozasadowych. Wzór ogólny węglowodorów naftowych jest  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , skąd wzór kwasów od nich pochodzących —  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2\text{H}$ , albo, nieoddzielając grupy  $\text{CO}_2\text{H}$  —  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ . — Kwasy, odnoszące się do szeregu metanowego (a w części i dwu następnych) nazywamy kw. tłuszczowemi, gdyż ich estry są tłuszczami. Opiszemy najważniejsze z nich.

**Kw. mrówkowy**,  $\text{H}(\text{CO}_2\text{H})$ . Nazwisko swoje otrzymał ten kwas od tego, że znajduje się w mrówkach, w których też był naprzód odkryty; spotykamy go także w wielu roślinach, a między innymi w pokrzywie. Sztucznie otrzymuje się on bardzo wieloma sposobami — z nich najciekawszy polega na działaniu tlenku węgla na wodany potasowców:



Kw. mrówkowy jest płynem cięższym od wody i rozpuszczalnym, krzepnie przy  $+1^\circ$  a wre przy  $99^\circ$ ; zapach jego jest bardzo ostry i wywołuje łzy, smak kwaśny; na skórze narywa pęcherze i wywołuje jej zapalenie (dlatego pokrzywa parzy). Kwas mrówkowy łatwo się utlenia, tak dalece, że odbiera tlen od związków wielu metali. Pod działaniem chloru daje dwutlenek węgla i chlorowódor; pod działaniem środków odwodniających (kw. siarczanego) rospada się na tlenek węgla i wodę. Te własności chemiczne różnią kw. mrówkowy od wszystkich homologicznych z nim kwasów. — Wszystkie sole kwasu mrówkowego są rozpuszczalne w wodzie i krystaliczne.

**Kw. octowy**,  $\text{CH}_3(\text{CO}_2\text{H})$ . Ciało to jest najdawniej znanym kwasem, a to dlatego, że tworzy się łatwo przy fermentacji octowej napojów spirytusowych. Fermentacja octowa jest na-



stępnym rozwinięciem się w napoju spirytusowym mikroskopowego grzybka (*Mycoderma aceti*), który jednak do swego życia potrzebuje oprócz alkoholu jeszcze i innych pokarmów — materij białkowych, ekstraktowych i mineralnych. Fermentacja octowa odbywać się przeto może tylko w płynach, zawierających powyższe materiję, a więc w winie, piwie, miodzie itp., lecz nie w czystej wódce, która jest wprost roztworem wodnym alk. etylowego. Kw. octowy tworzy się oprócz tego przy suchej dystylacji drzewa. Słaby roztwór tego ciała w wodzie nazywamy octem. — Czysty kw. octowy jest ciałem krystalicznym, które jednak już przy 17° C. topi się na płyn z p. wrz. 117° C.; jest on nieco od wody cięższy i łączy się z nią we wszystkich stosunkach; zapach jego, dobrze znany, jest typowym zapachem kwasów tłuszczowych, smak bardzo kwaśny, skórę nagryza, choć nieco słabiej niż kw. mrówkowy. Doskonale rozpuszcza w sobie mnóstwo ciał organicznych, a także fosfor, siarkę i wiele innych materij mineralnych. Sole kwasu octowego, octany, są ciałami krystalicznymi, rozpuszczalnymi w wodzie. Pewna ich liczba ma znaczenie praktyczne, tak np. octan wapnia,  $(C_2H_3O_2)_2Ca$ , otrzymywany przez zobojętnienie kredą produktu suchej dystylacji drzewa, czyli t. zw. octu drzewnego: służy on do wyrabiania kw. octowego; octan glinu,  $(C_2H_3O_2)_6Al_2$ , przy gotowaniu jego roztworu w wodzie wytwarza się wodan glinu i wolny kw. octowy — dlatego używają go w farbiarniach do utrwalenia barwnika na tkaninie; octan ołowiu,  $(C_2H_3O_2)_2Pb$  z 3  $H_2O$ , zwany czasami cukrem ołowianym, ma liczne zastosowania przemysłowe i lekarskie; przy gotowaniu jego roztworu z tlenkiem ołowiu tworzą się octany zasadowe rozmaitego składu.

Przy działaniu chloru na kw. octowy powstają produkty zastąpienia:  $CH_2Cl(CO_2H)$  — kw. chlorooctowy,  $CHCl_2(CO_2H)$  — kw. dwuchlorooctowy i  $CCl_3(CO_2H)$  — kw. trójchlorooctowy. Same te kwasy i ich sole okazują wielkie podobieństwo do kw. octowego. Przy działaniu chloru na aldehyd octowy, oraz przy działaniu pięciochlorku fosforu na kw. octowy, tworzy się chlorek acetylu,  $CH_3(COCl)$ , płyn lotny z bardzo ostrym zapachem, dymiący w powietrzu i rozkładający się z wodą na  $HCl$  i  $CH_3(CO_2H)$ . Grupa  $(CH_3-CO)$ , znajdującą się w tym związku

i w wielu innych, nazywa się acetylem i jest jakoby kwasem octowym, pozbawionym hydroksylu. Takie grupy odróżnić możemy w składzie wszystkich kw. org. — otrzymują one nazwisko rodników kwasowych. Przy działaniu środków odwadniających z kw. octowego tworzy się **bezwodnik octowy**,  $(C_2H_3O)_2O$ , plyn z ostrym zapachem, który pomieszany z wodą napowrót wyduje kw. octowy.

**Kw. propijonowy**,  $C_2H_5(CO_2H)$ , z wielu względów jest podobny do kw. octowego, różni się zaś wyższym punktem wrzenia ( $140^\circ$ ) i niższym c. wł. Sole jego są podobne do octanów. Co do produktów zastąpienia wodoru w kwasie propijonowym (w  $C_2H_5$ ), to przy ich znacznem podobieństwie do produktów kw. octowego, różnią się tem, że przedstawiają wypadki izomeryi. Tak np. znamy dwa kw. chloropropijonowe itp.

Wzorowi  $C_3H_7(CO_2H)$  odpowiadają dwa izomeryczne kwasy masłowe, normalny,  $CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$  i izo-,  $(CH_3)_2CH.CO_2H$ . Wzór  $C_4H_9(CO_2H)$  oznacza cztery izomeryczne kw. waleryjanowe. Jak we wszystkich gromadach związków, im więcej atomów węgla, tem więcej wypadków izomeryi. — Dalszemi homologami kw. waleryjanowego są kwasy: kapronowe —  $C_5H_{11}(CO_2H)$ , heptylowe —  $C_6H_{13}(CO_2H)$ , oktylowe —  $C_7H_{15}(CO_2H)$  itd.

Bardziej złożone kwasy tego szeregu, jak już wiemy, w postaci swych estrów glicerynowych, wchodzą do składu tłuszczów. Przy działaniu wodoranów alkalicznych tworzą się z nich sole, które wogóle możemy nazwać tłuszczanami, a które w praktyce zowią mydlami. Tłuszczany sodu są drobnokrystaliczne i stanowią mydła twarde, tłuszczany potasu mają konsystencyją mazistą i noszą nazwę mydeł szarych, jedne i drugie rospuszczają się w wodzie i w pewnym stopniu z nią rozkładają, przyczem wydziela się mała ilość wodoru alkalicznego: z tego powodu mydliny są nieco gryzące i rospuszczają tłuszcze; tłuszczany innych metali (np. wapnia, magnezu i t. d.) nie rospuszczają się w wodzie — dlatego to woda, zawierająca w sobie sole owych metali, w roztworze mydeł rospuszczalnych daje osad, czyli, jak mówią, warzy mydło. Mydła ołowiane używają się w medycynie. — Tłuszcze płynne i nawpół płynne (masło, olej palmowy, oliwa, rozmaite oleje tłuste) zawierają w sobie estry kwasów z mniejszą ilością at. C, oraz kw. olejo-



wego, który należy do następnego szeregu kwasów ( $C_nH_{2n-2}O_2$ ). Tłuszcze twarde (tłój) składają się przeważnie z estrów kw. palmitynowego,  $C_{15}H_{31}(CO_2H)$  i stearynowego,<sup>9</sup>  $C_{17}H_{35}(CO_2H)$ ; mieszanina tych kwasów stanowi stearynę. Nakoniec w wosku znajduje się wolny kw. cerotynowy,  $C_{26}H_{53}(CO_2H)$ .

---

Od węglowodorów szeregu etylenowego wyprowadza się szereg kwasów jednozasadowych, które przy równej ilości atomów węgla posiadają w cząsteczce mniej o 2 at. H od kwasów szeregu mrówkowego. Ciała te, ważne we względzie teoretycznym z powodu swych izomeryj, w praktyce jednak mniej przedstawiają zajęcia od kwasów poprzedniego szeregu. Najniższym wyrazem szeregu jest kw. akrylowy,  $C_3H_4O_2, (CH_2-CH-CO_2H)$ , skąd i cały szereg można nazwać akrylowym. Wzór  $C_4H_6O_2$ , odpowiadający trzem związkom izomerycznym, oznacza kwasy krotonowe;  $C_5H_8O_2$  jest wzorem kw. angielikowego, znajdującego się w korzeniach dzięglu. Nakoniec jeden z najwyższych kwasów tego szeregu, kw. oleinowy,  $C_{18}H_{34}O_2$ , którego estry znajdują się w wielu tłuszczach naturalnych i który wydziela się przy fabrykacji stearyny, jest ciałem, mającym pewne znaczenie techniczne.

---

Jeszcze mniej powiedzieć możemy o kwasach, pochodzących od acetyleny i jego homologów oraz od szeregu  $C_nH_{2n-4}$ . Są to ciała mało zbadane, nietrwale, łatwo ulegające polimeryzacyjom i innym przemianom. Za przykład kwasów tego rodzaju może służyć kw. lniany,  $C_{16}H_{26}O_2$ , którego ester glicerynowy znajduje się w oleju lnianym. Kwas ten w stanie czystym jest płynem zasychającym w powietrzu na masę żywiczną i na tej własności opiera się sposób przygotowania pokostów i farb olejnych z oleju lnianego.

---

Przechodząc teraz do kwasów aromatycznych, spotykamy przedewszystkiem najważniejszy z nich i typowy kwas benzoesowy,  $C_7H_6O_2$  czyli  $C_6H_5(CO_2H)$ . Ciało to znajduje się gotowe w nie-

których pachnących żywicach, np. w benzoecie używanym do kadzenia i zasługuje na uwagę jako pierwszy związek aromatyczny poznany i wydzielony w stanie czystym. Nadto kwas benzoesowy w postaci związków pochodzących od niego, jest jedną z materyj bardzo rozpowszechnionych pomiędzy produktami ciała zwierzęcego, gdyż podczas trawienia wszelkie związki aromatyczne przechodzą w produkty wyprowadzające się od kw. benzoesowego i w tym stanie wydzielają się z moczem. Z tego powodu mocz zwierząt trawożernych, a niekiedy i innych, zawiera w sobie t. zw. kw. hipurowy czyli benzoiloglikokol składu  $\text{CH}_2(\text{NH}\cdot\text{C}_7\text{H}_5\text{O})(\text{CO}_2\text{H})$ . Kwas benzoesowy bywa otrzymywany albo z benzoesu przez sublimacją, albo z benzoiloglikokolu przez gotowanie z kw. solnym. Stanowi on ciało stałe, krystalizujące w cienkie igły i blaszki z perłowym połyskiem, topi się przy  $121^\circ$ , a wre przy  $250^\circ$ , lecz jest o tyle lotny, że sublimować go można i przy znacznie niższej temp.; posiada słaby przyjemny zapach, w zimnej wodzie bardzo trudno się rozpuszcza, dość łatwo we wrzącej, a także w alkoholu, eterze i t. p. Sole kw. benzoesowego są zwykle ciałami pięknie krystalizującymi; jego estry i wiele innych związków pochodzących od niego odznacza się przyjemnym zapachem. — Grupa  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})$ , pozostająca po odjęciu hydroksylu od wzoru kw. benzoesowego, nazywa się benzoilem i w połączeniu z chlorowcami tworzy dość ważne w praktyce chemicznej związki, jak np. chlorek benzoilu,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}$ . Dwie grupy benzoilowe, połączone za pomocą tlenu, dają bezwodnik benzoesowy,  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2\text{O}$ .

Na kwas benzoesowy możemy się zapatrywać albo jako na benzol, w którym jeden atom wodoru został zastąpiony przez grupę kwasową  $\text{CO}_2\text{H}$ , albo też jako na kwas mrówkowy,  $\text{HCO}_2\text{H}$ , w którym 1 at. H (niekwasowego) został zastąpiony przez grupę fenilową,  $\text{C}_6\text{H}_5$ . Oba te poglądy są w gruncie rzeczy jednoznaczne, o ile stosujemy je do samego kw. benzoesowego, który też może być nazwany w myśl pierwszego kw. benzolokarbonowym, a w myśl drugiego — kw. fenilomrówkowym. — Rozdwojenie jednak tych poglądów musi nastąpić przy homologach kw. benzoesowego. W istocie, wzorowi  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$  odpowiadają już cztery kwasy izomeryczne, z których jeden



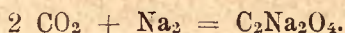
jest fenilooctowym,  $(C_6H_5)CH_2-CO_2H$ , a trzy pozostałe, wzoru  $C_6H_4(CH_3)CO_2H$  są kwasami orto- meta i paratoluilowym, a więc kw. toluolokarbonowemi. — Własności ich, równie jak i pozostałych kwasów tego szeregu, są wogóle podobne do własności kw. benzoosowego.

Pominiemy liczne znane kwasy, pochodzące od węglowodorów dalszych szeregów i przejdziemy do następującej gromady kwasów organicznych, którą stanowią:

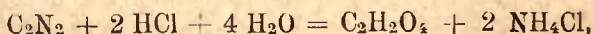
**Kwasy dwuzasadowe.** Zasadniczą własnością tych związków jest to, że posiadają w cząsteczce dwie grupy karbohidroksylowe i przeto rozmaite przemiany, właściwe kwasom jednozasadowym, odbywają się na nich w dwu kolejnych fazach: tworzą one po dwa rzędy soli i estrów, po dwa produkty zastąpienia hydroksylu przez chlorowiec i t. p. Zawierając w sobie więcej tlenu niż kw. jednozasadowe, mogą także kwasy dwuzasadowe być uważane za produkty zupełniejszego utlenienia i doświadczenie stwierdza ten pogląd w wielu razach. — Jako sposobu, ułatwiającego zrozumienie budowy kwasów wogóle, użyjemy następującego sztucznego przedstawienia. Wyobraźmy sobie, że kw. mrówkowy pochodzi od cząsteczki wodoru (złożonej z 2 at. H), w której jeden atom tego pierwiastku został zastąpiony przez grupę karbohidroksylową — wiemy, że wzór kw. mrówkowego ( $H-CO_2H$ ), zgadza się z takim przedstawieniem — w takim razie wszystkie kwasy jednozasadowe będą pochodziły od cząsteczki wodoru przez zastąpienie jednego z atomów tego pierwiastku grupą  $(CO_2H)$  a drugiego rozmaitemi grupami węglowodorowemi. Przy takim przedstawieniu najprostszy kwas dwuzasadowy jest cząsteczką wodoru, w której obadwa atomy tego pierwiastku uległy zastąpieniu przez grupy  $(CO_2H)$ . Taki skład, przedstawiający przeto dwie grupy  $(CO_2H)$  złączone ze sobą zapomocą wolnych jednostek powinowactwa, przypada kwasowi szczawiwemu,  $H_2C_2O_4$  czyli  $HCO_2-O_2CH$ , homologiczne zaś z nim wyższe kwasy dwuzasadowe wyprowadzić można albo od kwasów jednozasadowych przez zastępowanie wodoru ich grup węglowodorowych karbohidroksylami, albo wprost od węglowodorów, albo wreszcie przez wstawienie grup  $(C_nH_{2n})^{II}$  pomiedzy dwa karbohidroksyle kwasu szczawiwego.

Kwasy dwuzasadowe, [pochodzące od węglowodorów tłuszczowych, w wielu razach znajdują się w organizmach roślinnych w stanie wolnym lub w postaci soli. Najważniejsze z nich są:

**Kwas szczawiowy,  $C_2H_2O_4$ .** Sól kwaśna potasowa tego kwasu, zwana w handlu solą szczawikową, znajduje się w szczawiu i wielu innych roślinach, których liście mają smak kwaskowaty; szczawian wapnia jest jeszcze bardziej rozpowszechniony w państwie roślinnem. Wielka ilość produktów roślinnych przy utlenieniu wydaje w rezultacie kwas szczawiowy: tak zachowuje się cukier przy silnem i długiem działaniu kw. azotnego, oraz drzewnik przy działaniu alkali w wysokiéj temp. Tym ostatnim sposobem, to jest przez ogrzewanie drzewa w formie trocin ze stopionym wołanem potasu, otrzymują w fabrykach kwas szczawiowy. Zresztą powstaje on przy mnóstwie przemian chemicznych, z których na szczególną uwagę zasługuje bezpośrednia synteza jego soli, odbywająca się przy działaniu dwutlenku węgla na stopiony sod metaliczny:



Ta synteza potwierdza łączność karbohidroksylów z kwasem węglanym. Niemniej ważne jest tworzenie się kwasu szczawowego z dwucyjanu  $C_2N_2$  (porównaj str. 162), gdy ten ostatni pod wpływem chlorowodoru i wody przechodzi w kw. szczawiowy i chlorek amonu:



Kwas szczawiowy jest ciałem krystalicznym, a kryształy jego zawierają 2 cząsteczki wody krystalizacji, która wprowadzie uchodzi około  $110^\circ C.$ , ale całkowicie oddzielić ją przez ogrzewanie dość trudno, ponieważ w téj saméj już temperaturze kwas szczawiowy zaczyna się rozkładać. Jeżeli ogrzewanie posuwać dalej, to kw. szczawiowy rozpada się na dwutlenek węgla, tlenek węgla i wodę ( $C_2H_2O_4 = CO_2 + CO + H_2O$ ); właściwie mówiąc — dwa ostatnie ciała są już produktami rozkładu kwasu mrówkowego, który przy ostrożnem ogrzewaniu



kw. szczawiowego może nawet być wydzielony w stanie czystym. Kw. szczawiowy w wodzie zimnej rozpuszcza się dość trudno (1 cz. na 9 cz. wody), łatwiej we wrzącej i w spirytusie. Posiada smak silnie kwaśny, zapachu nie ma i większych dozach jest trujący. Należy do mocnych kwasów; sole jego z metalami potasowymi są w wodzie rozpuszczalne, z pozostałymi — po większej części nierozpuszczalne. — Kw. szczawiowy, ogrzany z fenolem i kw. siarczanym, daje początek materji zwanój kwasem rozolowym, która rozpuszcza się w alkaliach z pięknie czerwonym zabarwieniem i używa się przeto w farbierstwie.

Drugi związek w tym szeregu, kw. małonowy,  $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ , nie stanowi ciała ważnego w żadnym względzie. Przeciwnie, następujący po tem kw. bursztynowy, znany w dwu izomerycznych odmianach, jako kw. bursztynowy normalny  $\text{CH}_2\text{-CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ , oraz kw. izobursztynowy  $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ , ma w przyrodzie znaczenie prawie równie wielkie jak kw. szczawiowy. Nazwa jego poszła ztąd, że tworzy się on, razem z wieloma innymi ciałami, przy suchój dystylacyi bursztynu, znajduje się jednak i gotowy w rozmaitych organizmach zarówno roślinnych jak i zwierzęcych. Obadwa kwasy bursztynowe są to ciała krystaliczne, różniące się pomiędzy sobą punktami topliwości, rozpuszczalnością i t. p.

Spomiędzy pozostałych kwasów dwuzasadowych szczególnie ważne są trzy pochodzące od benzolu izomeryczne kwasy ftalowe,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$ . Ciała te, zwane kw. ortoftalowym (1, 2), izo- albo metaftalowym (1, 3) i tere- albo paraftalowym (1, 4), różnią się między sobą we własnościach bardzo wybitnie, a budowa ich jest znana tak dobrze, że żadnej w tym względzie nie pozostaje wątpliwości. Otóż mając do rozstrzygnięcia kwestyj budowy jakiegobądź innego związku aromatycznego, staramy się wykryć, jakie stosunki łączą go z którym z kwasów ftalowych. — Kwas ortoftalowy ma oprócz tego i wartość praktyczną: Podobnie jak szczawiowy i niektóre inne kwasy wielozasadowe, daje on z fenolami złożone związki, ftaleiny, odznaczające się pięknymi barwami i wprowadzone do sztuki farbiarskiej. \*) Fabrycznie otrzymują kw. ortoftalowy z naftalinu.

\*) Związki te zostały przed niedawnym czasem odkryte przez Bayera — a zbadaniem najpierwszej odkrytej ftalciny wślawił się s. p. Julijan Grabowski.

Pomijamy mniej ważne kwasy wyższej zasadowości i wspomniemy tylko, że do najciekawszych związków należy sześciopromienny kwas melitowy (miodowcowy),  $C_6(CO_2H)_6$ , którego sól glinowa stanowi piękny minerał, spotykany czasami w węglach kopalnych i z powodu barwy nazwany miodowcem czyli melitem. Kwas melitowy pochodzi od benzolu przez zastąpienie wszystkich atomów wodoru grupami karbohidroksylowymi, a powstaje, co bardzo uwagi godne, przy utlenieniu węgla drzewnego za pomocą nadmanganianu potasu.

## VI. Alkoholokwasy.

Pod tem nazwiskiem opiszemy gromadę związków organicznych, które we własnościach tak dalece zbliżają się do kwasów, że często wcale od nich nie bywają w opisach oddzielane, a i w terminologii mieszają się z nimi zupełnie. Alkoholokwas znajduje się w takim stosunku do węglowodoru, że przedstawia cząsteczkę tego ostatniego, w której pewna część wodoru uległa zastąpieniu przez grupy (OH), połączone z grupami węglowodorowymi, a więc tak samo jak w alkoholach, inna zaś — przez grupy (CO<sub>2</sub>H) kwasowe. Obecność grupy kwasowej nadaje alkoholokwasom własności stanowczo kwasowe, tak, że ich alkoholowy charakter jest jakgdyby zamaskowany. Nazywają je najczęściej oksykwasami albo nawet wprost kwasami, lecz w tym ostatnim razie podział całej gromady kwasów musi ulegć pewnej zmianie. Objasnimy to na przykładzie: od metanu, CH<sub>4</sub>, przez zastąpienie 1 at. H hydroksylem tworzy się alkohol metylowy, CH<sub>3</sub>(OH), przez zastąpienie karbohidroksylem — kw. octowy, CH<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>H), gdy przez jednoczesne zastąpienie i jedną i drugą z tych grup tworzy się alkoholokwas CH<sub>2</sub>(OH)(CO<sub>2</sub>H), nazywany kwasem oksyoctowym albo glikolowym. Jako kwas jest on jednozasadowym, lecz ponieważ zawiera on dwa hydroksyle (jeden alkoholowy a drugi w grupie COOH), przeto zowicmy go kw. dwuhydroksylowym jednozasadowym. Ponieważ w alkoholokwasach liczba grup (OH) zmienia się od 1 do 6, w kwasach zaś zmienia się zasadowość w tych samych granicach, przeto, łącząc obie gromady związków, mu-



simy wprowadzić podział na: jednohydroksylowe jednozasadowe, dwuhydroksylowe jednozasadowe, dwuhydroksylowe dwuzasadowe i t. d., ogółem na 21 takich podgromad. Dodać trzeba, że każda jeszcze z tych podgromad ze względu na zawilą izomeryją alkoholokwasów rospada się na rzędy (oznaczane zwykle literami greckiego alfabetu). — Zajmiemy się tylko alkoholokwasami najważniejszymi we względzie praktycznym.

Alkoholokwasy i związki od nich pochodzące, są to ciała bardzo rozpowszechnione w przyrodzie organicznej. Sposoby sztucznego tworzenia się są dla nich wogóle podobne jak dla kwasów.

**Kwas mleczny**,  $C_2H_4(OH)(CO_2H)$ . Ważny ten związek znany w dwu izomerycznych odmianach, co objaśnić można zapomocą dwojakięj budowy grupy  $C_2H_4$  — raz ma ona postać etylenu, przyczem kwas wyraża się przez wzór  $CH_2(OH)CH_2(CO_2H)$ , to znowu postać etylidenu (porówn. str. 311) i wtedy wzór kwasu jest  $CH_3CH(OH)CO_2H$ . Oprócz tego; jednak istnieje trzeci jeszcze związek tego samego składu, co kwasy mleczne, zwany kw. hidrakrylowym, który jednak ma budowę odmienną od alkoholokwasów i kwasów właściwych, a nadto kwas etylidenomleczny znany w dwu modyfikacjach, których już objaśnić nie umiemy zapomocą budowy chemicznej i uważamy je za przykład t. zw. izomeryi fizycznej. — Zajmiemy się tutaj tylko kw. etylidenomlecznym, którego jedna modyfikacja znajduje się w kwaśnem mleku (w świeżem niema go wcale), oraz w wielu kwaśnych płynach, powstających przy fermentacji nazywanęj w praktyce kiszeniem, np. w barszczu, soku kapusty kiszonęj i t. p.; ta modyfikacja zowie się kw. mlecznym fermentacyjnym i wydzielona w stanie czystym jest płynem gęstym, bezbarwnym, bardzo kwaśnym, bez zapachu, cięższym od wody i mieszącym się z nią we wszelkich stosunkach; przy ogrzewaniu zmienia się łatwo, wydzielając wodę, dlatego dystylowany być może tylko z pewną ostrożnością i dlatego także podczas przygotowania ulega częściowo wspomnianym zmianom i zawiera w sobie ich rezultaty. Druga modyfikacja kw. etylidenomlecznego nosi nazwę kw. mlecznego mięśniowego albo paramlecznego i wytwarza się w mięśniach podczas pracy.

Od poprzedniej odmiany kw. paramleczny i jego sole różnią się własnościami fizycznymi.

**Kwas salicylowy**,  $C_6H_4(OH)CO_2H$ , znajduje się w takim samym stosunku względem kw. benzoosowego, jak kw. mleczny względem propijonowego, jeżeli więc ostatni możemy nazywać oksypropijonowym, to kw. salicylowy ma prawo do nazwy oksybenzoosowego. Jako produkt zastąpienia 2 at. H w benzolu, jest on jedną z trzech izomerycznych odmian położenia, a mianowicie kw. ortooksybenzoosowym. Związek ten zawiera w sobie grupę OH fenolową (połączoną wprost z C, należącym do benzolu), co mu nadaje charakter w części fenolowy. Dlatego to ma on własności przeciwgnilne (antyseptyczne) i używa się w medycynie tem chętniej, że nie posiada zapachu i gryzącego działania fenolu. Kwas salicylowy a raczej sól jego sodową otrzymują przez działanie dwutlenku węgla na ogrzany fenolat sodu.

**Kwas jabłkowy**,  $CH_2(CO_2H)CH(OH)(CO_2H)$ , odnosi się do bursztynowego jak mleczny do propijonowego. Jest to jeden z kwasów najbardziej rozpowszechnionych w naturze i często-kroć stanowi przyczynę kwaśnego smaku owoców jadalnych. Wydobywają go z soku jarzębiny. W stanie czystym jest on masą krystaliczną, przyciągającą wilgoć z powietrza.

**Kwas galusowy**,  $C_6H_2(OH)_3(CO_2H)$ , jest kw. trójoksybenzoosowym, a względem pirogaliny (p. str. 325) znajduje się w takim stosunku, jak kw. salicylowy względem fenolu. Kw. galusowy łatwo przechodzi w rodzaj bezwodnika, zwanego taniną albo kwasem garbnikowym ( $C_{14}H_{10}O_9$ ) i w tej postaci właśnie jest bardzo pospolity w liściach i korze roślin, używanych w garbarstwie. Tanina tworzy nierozpuszczalne związki z ciałami białkowatymi i klejem zwierzęcym, przezco skórze nadaje trwałość i tęgosc. Inny rodzaj jej zastosowań opiera się na tem, że z solami żelaza daje ciemno-fioletowe, prawie czarne zabarwienie i na tej zasadzie używa się w farbierstwie i do przygotowania zwykłego atramentu. Tanina, a po części i gotowy kw. galusowy, znajduje się obficie w t. z. orzeszkach galasowych, t. j. naroślach, które tworzą się na liściach dębów pod wpływem zakłucia przez pewne owady.

**Kwas winny**,  $CH(OH)(CO_2H)CH(OH)(CO_2H)$  czyli  $C_4H_6O_6$ .



Związek ten może być uważany za kw. oksyjabłkowy, a więc dwuoksybursztynowy. Jeżeli przypomnimy sobie stosunki, łączące dwa izomeryczne kw. bursztynowe z etanem, to dojść musimy do wniosku, że kwas winny nie powinien mieć odmian izomerycznych, że jego budowa może być tylko taka, jak na wyżej podanym wzorze. Ta okaliczność nie wyklucza jednak istnienia tak zwanęj izomeryi fizycznęj, które to zjawisko, dotychczas zaledwie zaznaczone w niniejszėj książce, na kw. winnym objawia się w sposób szczególnie wyraźny. Izomeryja fizyczna kwasów winnych wyraża się w tem, że jeden z nich zwraca płaszczyznę polaryzacyi światła w prawo, drugi w lewo, trzeci wreszcie jest bez wpływu na światło spolaryzowane; spólcześnie w kryształach pierwszego rozwijają się pewne płaszczyzny, leżące z prawej strony, tworząc zjawisko prawęj hemiedryi, w kryształach drugiego — płaszczyzny względem tamtych symetryczne, lecz położone z lewój strony, osięgając rozrost nadmierny, wytwarzając lewą hemiedryją, nakoniec trzeci kwas winny nie okazuje wcale hemiedryi. Różnice te przechodzą i na sole odnośnych kwasów, a towarzyszą im jeszcze różnice w rozpuszczalności i trwałości, z jaką te ciała zatrzymują wodę krystalizacyi. Stosownie do tego odróżniamy kw. winny prawy, kw. w. lewy i kw. w. obojętny czyli mezo-winny. Przyjmowana dawnięj czwarta odmiana, kw. gronowy, jest mieszaniną kwasów prawego i lewego. — W soku winogron znajdują się dosyć obficie kwaśne sole potasowe obu kw. winnych działających optycznie, przyczem sól kwasu prawego znacznie przeważa. Podczas fermentacyi soku sole te osiadają jako nierospuszczalne w płynach spirytusowych i tworzą t. zw. kamień winny, z którego otrzymuje się sam kwas. W praktyce najbardziej upowszechniony jest kwas prawy, który krystalizuje w wielkie i piękne słupy, należące do 5-go szeregu, rozpuszczalne w wodzie i alkoholu. Ma on czysty i przyjemny smak kwaśny. Sole jego są wogóle trudno albo i wcale nierospuszczalne w wodzie. Kwas ten bywa używany w fabrykacyi sztucznych soków owocowych itp. przypraw, a spomiędzy jego soli — kwaśny winian potasu,  $\text{KH}_5\text{C}_4\text{O}_6$ , zwany cremor tartari, oraz winian potasu i antymonilu,  $\text{K}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$ , zwany emetykiem, mają zastosowania lekarskie.

**Kwas cytrynowy**,  $C_3H_4(OH)(CO_2H)_3$  czyli  $H_5C_6O_7$ , jest trójzasadowym czterohidroksylowym kwasem. Znajduje się w stanie gotowym w soku pomarańcz, cytryn, porzeczek i innych owoców i krystalizuje w duże słupy, łatwo rozpuszczalne w wodzie.

---

Gromady związków, łączących w sobie funkcją kwasową z aldehydową i z acetonową, pomijamy.

---

## VII. Estry, czyli etery złożone.

Odrzucając hydroksyle jakiegokolwiek alkoholu, w reszcie otrzymamy grupę z węgla i wodoru złożoną, nienasyconą i wogóle rozporządzającą taką liczbą wolnych jednostek powinowactwa, jaka była liczba hydroksylów w alkoholu. Ta grupa, zwana częstokroć rodnikiem alkoholowym, jest w pewnym stopniu grupą zasadową i może zastępować wodór kwasów, przyczem tworzą się swego rodzaju sole, nazywane estrami albo eterami złożonemi. Przy opisie związków węgla, zawierających chlorowce, widzieliśmy, że niektóre z tych związków powstają przez działanie kwasów chlorowcowodorowych na alkohole, przyczem sposób ich tworzenia się jest całkowicie podobny do powstawania soli z tych samych kwasów i wodorów metalicznych (porówn. str. 309), a zatem związki te możemy uważać za etery złożone i z ich własności wnioskować o innych. Ponieważ dwojaki pogląd na sole (str. 182) może być zastosowany w całości i do estrów, przeto zrozumieć łatwo istnienie trzech szeregów tych związków: obojętnych, kwaśnych i zasadowych. Ponieważ z drugiej strony każdy kwas — mineralny czy organiczny — ze wszystkimi alkoholami wydaje etery złożone, łatwo przedstawić sobie można jak liczna jest gromada tych związków. Tu również dla izomeryi otwiera się jaknajszersze pole, zwłaszcza przy rozważaniu estrów, pochodzących od kwasów organicznych: jeżeli bowiem weźmiemy np. alkohole metylowy i etylowy, oraz kwasy mrówkowy i octowy, to rzecz wi-



doczna, że octan metylu z mrówczanem etylu mają skład  $C_3H_6O_2$ , lecz budowa pierwszego jest  $CH_3CO_2(CH_3)$ , a drugiego  $HCO_2(C_2H_5)$ . Rodzaj izomerii podobnej, spotykanej głównie w gromadzie eterów złożonych, oznaczamy nazwą metameryi.

Sposobów otrzymywania eterów złożonych znamy wiele, najbardziej godne uwagi jest jednak tworzenie się ich przy bezpośrednim działaniu alkoholów na kwasy. W mieszaninach podobnych zawsze wytwarzają się estry, ale zawsze z wolna i nigdy ich tworzenie się nie dochodzi do końca, to jest w danej mieszaninie nawet i po najdłuższym czasie pozostają obok siebie pewne ilości kwasu i alkoholu bez wzajemnego działania.

Etery złożone wogóle są ciałami lotnymi i nader często odznaczają się przyjemnymi zapachami. One to, znajdując się w wielu kwiatach i owocach, są przyczyną ich zapachu, gdy zaś budowa ich jest dobrze znana, bywają częstokroć otrzymywane sztucznie i stanowią tak zwane esencje owocowe, używane do wyrabiania pachnących wódek, sztucznych soków owocowych itp.

Z ogromnej liczby przedstawicieli téj gromady związków wybierzemy kilka ważniejszych przykładów:

**Estry kwasu siarczanego.** Najprościej tworzą się przez działanie kwasu na alkohole oraz na węglowodory etyleuowe. Zależnie od ilości atomów wodoru, zastąpionego w kw. siarczanym przez rodniki alkoholowe, mamy estry siarczane obojętne i kwaśne, tak, że np. z alkoholu etylowego wytwarza się  $(C_2H_5)_2SO_4$ , siarczan etylu i  $(C_2H_5)HSO_4$ , siarczan kwaśny etylu czyli kwas etylosiarczany. Ten ostatni jest silnym kwasem i może nam służyć za typ kwasów alkoholsiarczanych. Kw. etylosiarczany można otrzymać z  $H_2SO_4$  i  $C_2H_4$ , ponieważ zaś etylen powstaje, między innymi sposobami, przy działaniu wysokości temp. na mieszaninę wodoru z acetylenem, acetylen zaś (str. 297) wytwarza się wprost z pierwiastków, przeto kw. etylosiarczany można drogą kolejnej syntezy przygotować z pierwiastków. Kw. etylosiarczany, ogrzewany z wodą, daje  $H_2SO_4$  i alkohol etylowy —  $(C_2H_5)HSO_4 + H_2O = C_2H_5OH + H_2SO_4$  — a takim sposobem alkohol etylowy, produkt fermentacji ciała z organizmów roślinnych pochodzącego, cukru, może być przygotowany z pierwiastków bez udziału żadnej siły życiowej.

**Estry kwasu siarkawego.** Mogą być także obojętne i kwaśne, a te ostatnie mogą pochodzić albo od normalnego kw. siarkawego,  $\text{SO}(\text{OH})_2$ , albo od izomerycznego z nim —  $\text{H-SO}_2\text{-OH}$ . W drugim wypadku rodnik alkoholowy łączy się z grupą  $(\text{SO}_2\text{OH})$ , którą nazywają grupą sulfonową i cały związek przybiera nazwę kwasu sulfonowego. Kwasy sulfonowe z rodnikami aromatycznymi są to ciała ważne w wielu względach, ponieważ tworzą się łatwo przy działaniu węglowodorów na kw. siarczan (np.  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ ) i w dalszym ciągu łatwo ulegają przemianom chemicznym w różnych kierunkach.

Estry kw. azotawego są izomeryczne ze związkami nitrowymi, tak np. azotony etylu,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{NO}$  i nitroetan  $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NO}_2$ . Azotony przy ogrzaniu wybuchają.

**Estry kw. węglanego.** Jakkolwiek kwasu węglanego w czystym stanie nie znamy, a sole jego odpowiadają wzorowi  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , to jednak z wartościowości węgla wnioskować wypadało, że normalny kw. węglany powinien mieć wzór  $\text{H}_4\text{CO}_4$  czyli  $\text{C}(\text{OH})_4$ , analogiczny z wzorem kw. ortokrzemianego,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Istnieją estry, potwierdzające słuszność tego domysłu, np. ortowęglan etylu,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{C}$ .

Z estrów, wytwarzanych przez jednorodny alkohol z kwasami organicznymi, wspomniemy:

**Mrówczan etylu**,  $\text{HCO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ , powstaje przy działaniu mięszaniny kw. siarczanego z alkoholem etylowym na mrówczan sodu, a także przy ogrzewaniu gliceryny z kwasem szczawowym i alkoholem. Ma zapach rumu i bywa używany do fabrykacji esencji ponczowej.

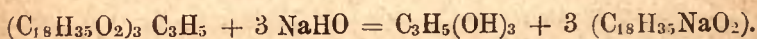
**Octan etylu**,  $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ , płyn z przyjemnym orzeźwiającym zapachem.

Octan pentylu, pachnący gruszkami, maslan etylu z zapachem ananasów, waleryjanian pentylu z zapachem jabłek i kilka innych estrów podobnego składu znajduje zastosowanie w gorzelniach, cukierniach itp.

Najważniejszą grupę eterów złożonych tworzy gliceryna. Jest ona, jak pamiętamy, alkoholem trójhydroksylowym i z kwasami daje trzy szeregi estrów. Ester gliceryny z kw. azotowym składu  $(\text{NO}_3)_3\text{C}_3\text{H}_5$  już był wspomniany pod nazwiskiem nitro-



gliceryny. Z kwasami organicznemi gliceryna daje estry wprost przy ogrzewaniu. Takie estry, pochodzące od kwasów z wielką liczbą atomów węgla w cząsteczce, są bardzo pospolite w naturze i stanowią tłuszcze. Oleje tłuste zawierają w sobie przeważnie olejan glicerylu,  $(C_{18}H_{33}O_2)_3 C_3H_5$ , łój i wogóle tłuszcze twarde zwykle tą mieszaninami stearynianu glicerylu,  $(C_{18}H_{35}O_2)_3 C_3H_5$ , z palmitynianem glicerylu,  $(C_{16}H_{31}O_2)_3 C_3H_5$ , do których zwykle przyłącza się i olejan. Jak wszystkie etery złożone, tak też i tłuszcze łatwo przyłączają wodę (po 1 cząst. na każdy rodnik kwasowy), przyczem odradza się z nich kwas i alkohol. Przyłączenie wody może nastąpić pod wpływem przegrzanej pary wodnej, niekiedy nawet wprost wody czystej lub zakwaszonej. Korzystając z tej własności, otrzymują z tłuszczów mieszaniny kwasów tłuszczowych, np. stearynę, używaną do fabrykacyi świec. Pod działaniem wodorów alkalicznych zamiast kwasów tworzą się ich sole, a taka przemiana zwie się zmydleniem tłuszczów, gdyż mieszaniny soli alkalicznych z kw. tłuszczowemi noszą nazwę mydła. Powstawanie mydła sodowego ze stearynianu glicerylu daje się przedstawić zapomocą równania:



#### d) Związki węgla z wodorem i siarką.

We wszystkich związkach węgla z wodorem i tlenem, tlen może być zastępowany przez równą liczbę atomów siarki. Takim sposobem powstają siarkozwiązki organiczne, których gromada dzieli się, podobnie jak gromada związków tlenowych. Siarka bowiem nie zmienia zasadniczych charakterów związku, wchodząc do niego na miejsce tlenu, tak, że np. z alkoholu przez zastąpienie tlenu siarką, powstaje siarkoalkohol czyli merkaptan, w głównych własnościach zupełnie podobny do alkoholu. Pamiętając, jakie to analogije łączą np. wodę z siarkowodorem, rozumiemy z łatwością stosunek między alkoholem a merkaptanem; lecz siarkowodór jest związkiem bardziej kwasowym niż woda, jego wodór łatwiej ulega zastąpieniu przez

metale; tak też i merkaptan jest kwaśniejszy od alkoholu i związki metaliczne, powstające przez zastąpienie w nim wodoru metalami, są podobniejsze do właściwych soli od alkoholatów. — Jak alkoholom odpowiadają merkaptany (np.  $\text{CH}_3(\text{OH})$  i  $\text{CH}_3(\text{SH})$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})$  i  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{SH})$  itd.), tak również znamy siarkoaldehydy (tijoaldehydy), siarkoetery (tijoetery), siarkokwasy i t. d. Wzory tych związków, ich budowa, izomeryje i cechy wyróżniające są też same, co w gromadzie związków tlenowych, gdy zaś ze strony praktycznej mało one budzą zajęcia, ograniczymy się co do nich powyższymi uwagami.

e) **Związki węgla z wodorem i azotem,**  
oraz z wodorem, tlenem i azotem.

Azot jest pierwiastkiem trój- i pięciowartościowym, z czterowartościowym więc węglem przy współdziałaniu wodoru i tlenu wydaje bardzo wielką liczbę związków. Związki te można wyprowadzać od prostych nieorganicznych związków azotowych: amonijaku, kwasów azotu, cyjanu i t. d., co daje możność podzielenia obszerniej ich gromady na pewne poddziały. Słuszność tego podziału jest tem większa, że organiczne związki azotowe zachowują pewne charakterystyczne cechy prostym związkom właściwe.

1. **Związki organiczne,**

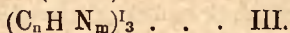
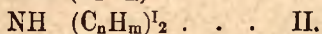
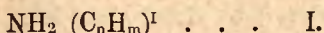
pochodzące od amonijaku przez zastąpienie wodoru grupami węglowodornymi.

Każdy alkohol jednorodny możemy rozpatrywać jako wodę, w której 1 at. H został zastąpiony przez grupę  $\text{C}_n\text{H}_m$ ; alkohole wielohydroksylowe pochodzą w takiż sam sposób od kilku cząsteczek wody; merkaptany przedstawiają cząsteczki siarkowodoru, w których połowę wodoru zastąpiły grupy  $\text{C}_n\text{H}_m$ . Odpowiednio temu częściowe albo zupełne zastąpienie wodoru w amonijaku przez grupy  $\text{C}_n\text{H}_m$  prowadzi do



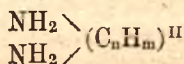
utworzenia związków, które zachowują charakter zasadowy amonijaku i są przeto zwane zasadami organicznymi albo amonijkami złożonymi. Biorąc wypadki bardziej szczegółowe, możemy skład rozmaitych zasad organicznych przedstawić jak następuje:

1) Zasady, powstające z 1 cząst.  $\text{NH}_3$  i rodników alkoholi jednohydroksylowych:



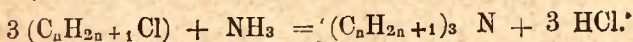
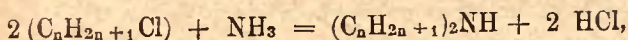
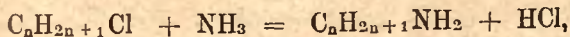
Grupa  $\text{C}_n\text{H}_m$  może tu mieć skład  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}$  itd., zupełnie jak w alkoholach jednohydroksylowych, a zależnie od ilości tych grup zasada przyjmuje nazwę pierwszorzędowej (I), drugorzędowej (II) i trzeciorzędowej (III).

2) Zasady, pochodzące od 2 cząst.  $\text{NH}_3$  i rodników alkoholi dwuhydroksylowych:



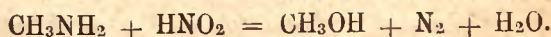
Kombinując w podobny sposób, możnaby wypisać wzory zasad organicznych, pochodzących od większej liczby cząsteczek amonijaku i rodników innych alkoholi. Ponieważ jednak zajmemy się w tej książce tylko najważniejszymi przedstawicielami już wymienionych gromad, przejdziemy przeto do ich własności i sposobów otrzymania.

Wszystkie amonijaki złożone są ciałami z reakcją zasadową, tem silniejszą, im skład ich prostszy; w takim samym porządku zmienia się ich podobieństwo do amonijaku: najprostsze są tak do niego podobne we własnościach chemicznych i fizycznych, że odróżnić je trudno. Najprostszy sposób ich twórczenia zasada się na działaniu amonijaku, rozpuszczonego w alkoholu, na chlorowcowe związki rodników alkoholowych:



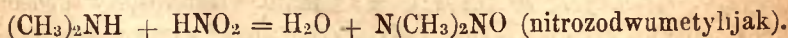
Utworzone przytem kwasy chlorowcowodorne łączą się z zasadami na sole podobne do amonowych. — Ten sposób otrzymywania amonijków złożonych jest w praktyce niedogodny z tego powodu, że tutaj naraz tworzą się związki 1-szo, 2-go i 3-ciorzędowe, które następnie dość trudno oddzielić jedne od drugich. — Dla amonijków 1-szorzędowych znamy kilka jeszcze sposobów powstawania, tak np. działanie wodoru na nitryle i na związki nitrowe, oraz działanie alkalijskich gryzących na estry kwasu cyjanowego.

Metylijak,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , inaczej metylaminem zwany, jest gazem z wonią amonijaku; różni się od niego łatwiejszą palnością i łatwiej się skrapla, gdyż przy  $0^\circ$  już pod ciśnieniem 1 atm. Jest to gaz najłatwiej ze wszystkich rozpuszczalny w wodzie — 1 obj. wody pochłania go bowiem 1150 obj. Własności zasadowe są w nim silniejsze niż w amonijaku, gdyż ten ostatni pod jego działaniem zostaje wydzielony z swych soli. Z kwasami łączy się jak amonijak (bez wydzielenia wodoru) na sole krystaliczne, tem tylko różniące się od amonowych, że rozpuszczają się łatwo w spirytusie. Przy działaniu kw. azotawego lub azotonu potasu w kwaśnym roztworze, sole te, na wzór wszystkich soli 1-szorzędowych amonijków, dają odpowiedni alkohol, azot i wodę:



Metylijak znajduje się w produktach suchej dystalacji bardzo wielu związków org. azotowych, a w stanie czystym otrzymuje się przy działaniu wodoru na cyjanowodór,  $\text{CNH}$ .

Dwumetylijak,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ , czyli dwumetyloamin, wrze już przy  $+8^\circ$ . Przy działaniu kw. azotawego, jak wszystkie 2-gorzędowe amonijaki, wydaje związek nitrozowy:

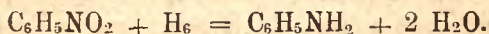


Trójmetylijak (trójmetyloamin),  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ . Jest związkiem nadającym woń zepsutym śledziom, z których może być łatwo wydzielony, oraz innym, rozkładającym się materjom organicznym. Wre przy  $+9^\circ$ , a z kw. azotawym, podobnie jak wszystkie amonijaki 3-ciorzędowe, nie rozkłada się wcale.



Zasad, pochodzących od innych węglowodorów metanowych, opisywać nie będziemy, ograniczając się tylko wzmianką o wielkiej liczbie ciał izomerycznych, jakie pomiędzy nimi spotkać można. W istocie, związki  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{NH}$  i  $(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NH}_2$  dają nam przykład takiej izomerii, gdyż wyrażają się wszystkie wzorem ogólnym  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$ . Opuścimy także amonijaki, pochodzące od węglowodorów innych szeregów, oprócz tylko szeregu benzolowego, w którym spotykamy:

Feniljak,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , zwany także amidobenzolem a najczęściej anilina. Anilina tworzy się wieloma sposobami, których znaczenie jest czysto teoretyczne, gdy w praktyce otrzymują ją wyłącznie przez działanie wodoru na nitrobenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ . Pierwotnym produktem do otrzymywania aniliny jest benzol, znajdujący się w smole z fabryk gazowych, który pod działaniem  $\text{HNO}_3$  wytwarza  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , ten zaś w mieszaninie wydzielającej wodór (kw. octowy i opilki żelazne) wytwarza feniljak i wodę:



Ponieważ benzol fabryczny nigdy nie jest czysty, lecz zawiera w sobie toluol, ksylol i inne węglowodory aromatyczne, które zupełnie jednostajnie zachowują się przy powyższych przemianach, przeto anilina fabryczna (olej anilinowy) zawsze zawiera w sobie toluidynę,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2$  w trzech izomerycznych odmianach, oraz amonijaki od wyższych węglowodorów pochodzące. Czysta anilina jest płynem oleistym bezbarwnym z cięż. wł. 1,036, p. wrz.  $184^{\circ},5$ ; w wodzie trudno się rozpuszcza, na czerwony lakmus nie działa i wogóle własności alkaliczne ma słabo rozwinięte; z kwasami jednak łączy się na sole krystaliczne. Anilina pod wpływem kw. azotawego daje fenol.

Niezmiernie ważne znaczenie aniliny, czyli ściślej mówiąc, oleju anilinowego, zasadza się na tem, że materyja ta przy działaniu środków utleniających, oraz przy rozmaitych innych przemianach, wytwarza wielką liczbę związków, nieraz bardzo złożonych, które odznaczają się żywym i trwałym zabarwieniem a zarazem wielką różnistością barw i odcieni. Związki te, przed niespełna 30 laty odkryte, znane są pod ogólną nazwą

barwników anilinowych i we wszystkich gałęziach farbiarstwa mają dzisiaj ważność pierwszorzędną. — Przez działanie środków utleniających na mieszaninę aniliny (1 cząst.) z toluidyną (2 cząst.) powstaje t. z. rozanilina, składem odpowiadająca prawdopodobnie wzorowi  $(C_6H_4NH_2)_3 C(OH)$ , ciało bezbarwne krystaliczne z własnościami zasadowymi. Łączy się ona z kwasami jak amonijaki, dając sole, które w stanie krystalicznym mają zwykle barwę zieloną ze złocistym odbłyskiem (jak pokrzywy skrzydłowe kantaryd), w roztworach zaś — wspaniale czerwoną. — Tak, z chlorowodem rozanilina daje znaną fuksynę. — Przez wprowadzenie do składu podobnych związków rozmaitych pierwiastków i grup złożonych powstają różne inne barwniki anilinowe. W przemyśle otrzymują rozanilinę przez utlenienie oleju anilinowego pięciotlenkiem arsenu.

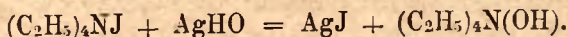
Barwiące również związki amonijakalnej natury pochodzą od naftalinu, są jednak jeszcze bardziej złożone. Jako przykład, wspomniemy tutaj czerwień naftalinową (czerwień magdalla), która jest solą chlorowodorową szczególnej zasady, powstającej przy działaniu naftylijaku,  $C_{10}H_7NH_2$ , na amidoazonaftalin,  $C_{10}H_7(N_2)C_{10}H_6NH_2$ .

Dwuamidobenzol (fenileniak),  $C_6H_4(NH_2)_2$ , może nam służyć za przykład zasady org., od dwu cząsteczek  $NH_3$  pochodzącej. Wytwarza się przy działaniu wodoru na dwunitrobenzol i znany jest w 3 izomerycznych odmianach położenia. Wszystkie trzy są ciałami krystalicznymi z zasadowymi własnościami.

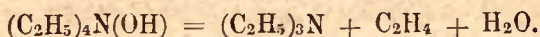
Jeżeli przyjmiemy, że w roztworze wodnym amonijaku znajduje się woda amonu,  $NH_4OH$ , co z teorią amonową (porówn. str. 206) jest najzupełniej zgodne, to od związku tego możemy wyprowadzić obszerną gromadę ciał, powstających zeń drogą zastąpienia wodorów amonowych przez rodniki organiczne. W rzeczy samej amonijaki złożone trzeciorzędowe łączą się ze związkami chlorowcowymi węglowodorów na sole zupełnie podobne do amonowych. Tak np. trójetylijak,  $(C_2H_5)_3N$ , z jodkiem etylu,  $C_2H_5J$ , wprost przy zmieszaniu łączy się na jodek czteroetyliny,  $(C_2H_5)_4NJ$ , związek solny, który z wodaniem



srebra (wilgotnym tlenkiem srebra) roszłada się na jodek srebra i czteroetylinę:



Czteroetylina,  $(C_2H_5)_4N(OH)$ , którą tu przyjmujemy za typ całej gromady, jest związkim krystalicznym, bardzo silnie zasadowym, gryzącym jak wodan potasu lub sodu, przyciągającym z powietrza dwutlenek węgla i wodę; z soli amonowych wydziela amonijak, zmydla tłuszcze i wydaje trwałe sole, które zaledwie z trudem ulegają roszładowi pod działaniem wodanów potasowców. W wysokięj dopiero temperaturze roszłada się na trójetylijak, etylen i wodę:



## 2) **Związki organiczne,**

pochozzące od amonijaku przez zastąpienie wodoru rodnikami kwasowemi.

W budowie każdego kwasu tlenowego wyróżnia się, jak wiadomo, grupa hydroksylowa,  $(OH)$ . Jeżeli grupę tę oddzielimy od cząsteczki kwasu, to pozostałość stanowić będzie rodnik kwasowy. Ponieważ grupa  $(OH)$  jest jednowartościowa, przeto może być zastąpiona w całości przez jakikolwiek atom jednowartościowy, jak tego przykład mamy w haloidkach rodników kwasowych, albo też przez inną grupę jednowartościową. Grupa amidowa  $(NH_2)$  jest także jednowartościową, może więc zastępować hydroksyl w kwasach.

Pamiętamy, jak obszerną gromadę związków węgla stanowią kwasy; pamiętamy także, iż w skład ich cząsteczek może wchodzić od 1 do 6 grup hydroksylowych; że dalej istnieją związki, łączące w sobie charaktery kwasowe z własnościami innych gromad; kiedy do tego wszystkiego dodamy jeszcze, że atomy wodoru i amonijaku mogą być zastępowane przez rozmaite grupy, oraz, że związki, o których teraz mówić zamie-

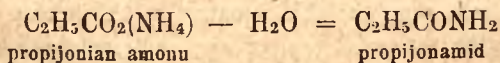
rzamy, mogą pochodzić od kilku cząsteczek amonijaku, lub od kilku cząsteczek kwasu — zrozumiemy, jak nadzwyczajną rozmaitość przedstawia skład i budowa tych związków, oraz jak niesłychanie wielka może być ich liczba. Związki te nazywamy amidami kwasów.

Amidy są związkami, w których zasadowe własności amonijaku są w wysokim stopniu zobojętnione przez kwasową grupę; w niektórych jednak razach pozostają one jeszcze o tyle wyraźnemi, że amidy łączą się z kwasami na sole; ciekawszem jest, że grupa (NH<sub>2</sub>) w niektórych razach tak dalece przejmuje rolę hydroksylu, iż wodór jój może uleść zastąpieniu przez metale, przyczem amidy nabierają znaczenia kwasów.

Ważną podgrupę amidów stanowią ciała, pochodzące od kwasów wielozasadowych przez zastąpienie pewnej tylko części hydroksylów grupami NH<sub>2</sub>. Takie amidy nazywamy amidami kwasowemi albo kwasami aminowemi.

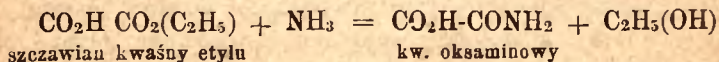
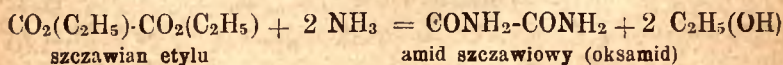
Jak amonijaki złożone, tak i amidy mogą być pierwszodru- lub trzeciorzędowemi związkami, a to zależnie od tego, czy w amonijaku 1, 2 lub 3 at. H zostały zastąpione przez rodniki kwasowe. Tak np. kw. octowy może dać acetamid, CH<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub>, dwuacetamid, (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>NH i trójacetamid, (CH<sub>3</sub>CO)<sub>3</sub>N. Sposoby powstawania tych trzech szeregów związków są rozmaite i dla każdego szeregu osobne. Wspomnimy tutaj o tworzeniu się amidów pierwszorzędowych.

1) Amidy pierwszorzędowe tworzą się z soli amonowych przez stratę cząsteczki wody:



co może nastąpić wprost przy ogrzewaniu tych soli.

2) Przez działanie amonijaku na estry:





3) Przez działanie bezwodników kwasowych i haloidków rodników kwasowych na amonijak.

Formamid czyli amid kw. mrówkowego,  $\text{HCONH}_2$ . Jest płynem, który wre poniżej  $200^\circ$ , rozkładając się przytem częściowo na  $\text{CO}$  i  $\text{NH}_3$ .

Acetamid czyli amid kw. octowego,  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ . Ciało krystaliczne z nieprzyjemnym zapachem myszy, rozpuszczalne w wodzie. Łączy się z kwasami, dając rodzaj soli, np.  $\text{CH}_3\text{CONH}_2\text{HNO}_3$ , a także z tlenkami metali, które zastępują w nim wodor amidowy, np.  $(\text{CH}_3\text{CONH})_2\text{Hg}$ . Ogrzewany z wodoranami potasowców, rozkłada się na kw. octowy i amonijak.

Benzamid czyli amid kw. benzoowego,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$ , również krystaliczny związek.

Oksamid czyli amid kw. szczawiowego,  $\text{CONH}_2\text{-CONH}_2$ , krystaliczny, nierozpuszczalny w wodzie i spirytusie, przy ogrzewaniu z wodą przechodzi w szczawian amonu.

Kwas oksaminowy czyli amid kwaśny kw. szczawiowego,  $\text{CO}_2\text{H-CONH}_2$ , jest dość silnym kwasem jednozasadowym, daje sole i estry.

---

W kwasach organicznych zastąpieniu przez grupę amidową może uleść także i atom wodoru zawarty nie w hydroksylu, lecz w grupie węglowodorowej. Przez podobne zastąpienie tworzą się związki zwane amidokwasami, które są metameryczne z amidami alkoholokwasów. Tak np. kw. oksyoctowy czyli glikolowy,  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$  przez zastąpienie hydroksylu kwasowego grupą  $\text{NH}_2$ , wydaje swój amid składu  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CONH}_2$ , z kw. zaś octowego, zastępując wodór metylowy przez  $\text{NH}_2$ , przechodzimy do związku  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ , który nosi nazwę kwasu amidooctowego. Amidokwasy częstokroć znajdują się w organizmach żywych i stanowią ważne w nich produkty. Są to związki z charakterem w równym stopniu kwasowym, jak i zasadowym, wodór zaś ich grupy amidowej ze szczególną łatwością może być zastąpiony przez rodniki alkoholowe lub kwasowe, przyczem tworzą się złożone związki, częstokroć ważniejsze jeszcze dla organizmów od samych amidokwasów.

**Kwas amidooctowy** czyli glikokol,  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ , ciało kryształiczne, rozpuszczalne w wodzie, obdarzone słodkawym smakiem; tworzy się przy gniciu i różnych przemianach substancyj z organizmów zwierzęcych pochodzących, a między innymi kleju zwierzęcego. Od niego pochodzą: sarkozyna,  $\text{CH}_2(\text{NHCH}_3)\text{-CO}_2\text{H}$ , która tworzy się przy działaniu alkali na kreatynę z mięśni i kafeinę z kawy; betaina,  $\text{CH}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{-CO}_2\text{CH}_3$ , znajdująca się w burakach; benzoilglikokol czyli kw. hipurowy,  $\text{CH}_2[\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})]\text{CO}_2\text{H}$ , związek zawierający się w moczu zwierząt trawożernych.

**Kwas amidopropijonowy** czyli alanina,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ , kw. amidomasłowy,  $\text{C}_3\text{H}_7(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$  i kw. amidowaleryjanowy,  $\text{C}_4\text{H}_9(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$  znajdują się w sokach żywotnych niektórych zwierząt. **Kwas amidokapronowy** czyli leucyna,  $\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$  jest jedną ze stałych części składowych soku trzustkowego, oraz jednym z produktów gnicia białka. Sztucznie otrzymuje się przez działanie kw. bromokapronowego na związek aldehydu waleryjanowego z amonijakiem.

W bliskim stosunku z amidokwasami są trzy jeszcze związki często w organizmach występujące w stanie gotowym, albo w postaci pochodzących od nich ciał bardziej złożonych. Są to mianowicie: tauryna,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{H}$ , która jest kwasem amidoetylosulfonowym, tyrozyna,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{.C}_2\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$  i asparagina, będąca amidem kwaśnym kwasu amidojabłkowego,  $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})\text{.CH}(\text{NH}_2)\text{.CONH}_2$ . Ta ostatnia jest bardzo rozpowszechniona w organizmach, zwłaszcza roślinnych i według niektórych chemików stanowi jedno z ważnych stadyjów w sprawie przyswajania azotu przez rośliny.

---

Gromadę związków, pochodzących od amonijaku, zamknijemy uwagą, że we wszystkich tych ciałach atomy wodoru związane bezpośrednio z azotem, mogą ulegać zastąpieniu przez najrozmaitsze grupy z węgla i wodoru, albo z węgla, wodoru i tlenu złożone. Szczególnie ważny szereg związków tego rodzaju pochodzi od aniliny,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  i nosi nazwę anilidów. Ich przykładem może być z jednej strony metyloanilina,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_3)$ , metameryczna z toluidyną,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2$ , z drugiej zaś acetanilid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$ .



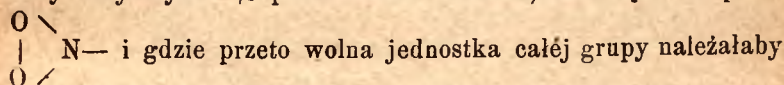
Dalój, wszelkie inne gromady związków organicznych mogą się kombinować z amonijakiem prostym i z amonijakami złożonemi, tak, że znamy szeregi związków azotowych, pochodzące np. od aldehydów, eterów, estrów itp.

Nakoniec, przez zastąpienie 2 at. H w amonijaku jedną grupą dwuwartościową tworzą się związki zwane imidami.

### 3) Związki organiczne

pochodzące od kwasu azotnego przez zastąpienie grupy hydroksylowej rozmaitemi rodnikami.

Zastępując wodór hydroksylowy kw. azotawego przez grupy węglowodorne, otrzymujemy, jak wiadomo, estry tego kwasu. Wzór rozumowany kw. azotawego ( $O=N-O-H$ ), wskazuje, że estry azotawe są związkami, w których grupa węglowodorna jest połączona z  $NO_2$  za pośrednictwem powinowactwa tlenowego, możemy jednak z łatwością przedstawić sobie inną jeszcze budowę grupy  $NO_2$ , gdzieby mianowicie dwa atomy tlenu, związane między sobą połową swego powinowactwa, potrzebowały zużyć tylko  $\frac{2}{3}$  powinowactwa azotu, tworząc kompleks



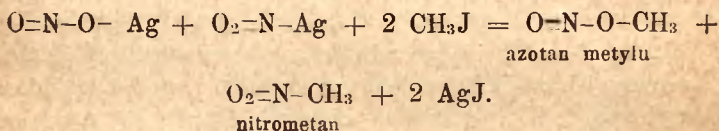
nie do tlenu, lecz do azotu. Grupa  $NO_2$  ze wskazaną budową wyprowadza się od kw. azotnego ( $O_2=N-O-H$ ) i nosi nazwę grupę nitrowej, a zastępując jako jednowartościowa 1 at. H w związkach organicznych, daje początek związkom nitrowym. Związki te łatwo bardzo powstają z ciał aromatycznych, gdy w gromadzie tłuszczowej tworzą się daleko trudniej, tak dalece, że od niedawnych dopiero czasów są poznane.

Związki nitrowe są ciałami o wyraźnych i energicznych własnościach. Posiadając w swym składzie kwasową grupę  $NO_2$ , w wielu razach przedstawiają one podobieństwo do kwasów, zwłaszcza, gdy oprócz tlenu zawartego w tej grupie, mają jeszcze tlen w rodniku organicznym. Że ta właśnie grupa  $NO_2$  przyczynia się do ich kwasowego charakteru, wnioskować możemy na zasadzie faktu, iż kwasowość związków nitrowych

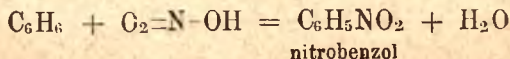
staje się coraz silniejsza w miarę nagromadzenia się coraz większej liczby grup NO<sub>2</sub> w cząsteczce. Związki nitrowe pod działaniem wodoru przechodzą w amidowe (RNO<sub>2</sub>+6H=2 H<sub>2</sub>O+RNH<sub>2</sub>). — Ogrzane, rozkładają się łatwo, częstokroć nawet z wybuchem.

Znamy dwa najważniejsze ogólne sposoby otrzymywania związków nitrowych:

1) Działanie azotonu srebra (NO<sub>2</sub>Ag) na chlorowcowe związki organiczne, przyczem powstaje mieszanina estru azotawego ze związkiem nitrowym. Na zasadzie tej przemiany wnioskować należy, że azoton srebra jest mieszaniną dwu związków: normalnego azotonu, O=N-O-Ag i innego ciała ze wzorem O<sub>2</sub>=N-Ag. Azotony innych metali nie mogą być użyte zamiast związku srebrnego. Reakcyja ta odbywa się według równania, np.:



2) Działanie kwasu azotnego na związki organiczne, np.



przyczem, w celu związania tworzącej się wody, dobrze jest działać na związek organiczny nie czystym kw. azotnym, lecz jego mieszaniną z kw. siarczanym.

Pierwszy z wymienionych sposobów stosuje się głównie do nitrozwiązków tłuszczowych, które w bardzo niewielu tylko razach powstają przez działanie kw. azotnego. Przeciwnie związki aromatyczne z wielką łatwością ulegają nitrowaniu przez kwas azotny.

Nitrometan, CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>. Płyn z przyjemnym zapachem, p. wrz. około 100°, cięższy od wody i w niej nierozpuszczalny. Metale mogą w nim zastępować wodór, przyczem tworzą się związki silnie wybuchające przy ogrzaniu, np. CH<sub>2</sub>NaNO<sub>2</sub>.

Nitroetan, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>, bardzo do poprzedniego podobny.



**Nitropropany**,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$  i  $(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2$ , godne uwagi skutkiem odmiennego zachowania się, jakie każdy z nich okazuje względem kw. azotawego. Związek normalny, rozpuszczony w wodzie potasu, za dodaniem azotanu potasu i małej ilości kw. siarczanego wydaje roztwór czerwony, w którym znajduje się sól kw. propilnitrolowego ( $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C}(\text{NO}_2)\text{—N—OH}$ ); dodanie większej ilości kw. siarczanego powoduje odbarwienie, gdyż sam kwas propilnitrolowy jest bezbarwny. Nitroizopropan przy takim samym postępowaniu daje roztwór ciemnobłękitny, ponieważ tworzący się wtedy, propilopsendonitrol [ $\text{CH}_3(\text{CNO}_2\text{NO})\text{CH}_3$ ] w roztworze posiada to zabarwienie, podczas gdy w stanie krystalicznym jest bezbarwny. Nitrozwiązki z budową 1-szorzędową zachowują się wszystkie jak nitropropan, z budową 2-gorzędową — jak nitroizopropan, z budową zaś 3-ciorzędową żadnej przemianie nie ulegają pod wpływem kw. azotawego.

**Nitrobenzol**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ . Związek ten bywa otrzymywany fabrycznie, jako materiał do przygotowania aniliny (str. 357) Jest żółtawym płynem z silnym zapachem gorzkich migdałów i przeto bywa używany jako surogat prawdziwego olejku gorzkich migdałów (aldehidu benzoesowego).

Trzy izomeryczne dwunitrobenzole,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ , są ciałami krystalicznymi i tworzą się przy dłuższem działaniu na benzol mieszaniny kw. azotnego z siarczanym.

Związki nitrowe innych węglowodorów są wogóle do opisanych bardzo podobne.

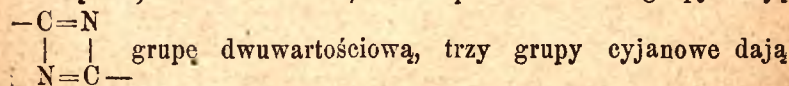
**Nitrofenole**. Przez działanie kw. azotnego na fenole z wielką łatwością tworzą się związki nitrowe. Ze zwykłego fenolu (benzoleowego) powstają tą drogą związki  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{OH}$  i  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ , z których każdy ma po kilka odmian izomerycznych. Najciekawszem z tych ciał jest jeden z trójnitrofenoli zwany kw. pikrynowym. Ciało to stanowi drobne krystaliczne tabletki bladożółtej barwy, trudno rozpuszczalne w wodzie zimnej a łatwo w gorącej i odznaczające się nadzwyczaj gorzkim smakiem. Z zasadami daje sole, wybuchające bardzo silnie przy ogrzaniu lub uderzeniu. Skórę, wełnę, jedwab itp. barwi na czysty i nader trwały kolor żółty, używa się zatem w farbierstwie. — Nitrofenole pod działaniem wodoru przechodzą w amidofenole: tak kw. pikrynowy daje  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_3\text{OH}$ ,

przyczem naturalnie istnieją i związki pośrednie pomiędzy amidowemi a nitrowemi. Niektóre nitronaftole, amidonaftole i nitroamidonaftole mają ważne znaczenie w farbierstwie, jako żółte barwniki.

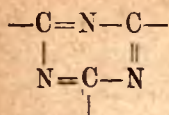
**Nitrokwasy.** Wszystkie kwasy aromatyczne z wielką łatwością wydają związki nitrowe przy działaniu na nie kwasu azotnego. Nitrokwasy pod wpływem wodoru przechodzą w związki amidowe i inne jeszcze (azozwiązki, dwuazozwiązki i t. d.), podobnie jak i wszelkie ciała zawierające grupę nitrową.

#### 4) **Związki organiczne,** pochodzące od cyjanu, $C_2 N_2$ .

Podając na stronie 162 wzmiankę o cyjanie, zaznaczyliśmy, że cząsteczka związku tego w stanie wolnym składa się z 2 at. C i 2 at. N; przy rozmaitych jednak przemianach cząsteczka ta, prawidłowiej nazywana dwucyjanem, jakgdyby rospada się na dwie połowy, a powstające takim sposobem grupy CN są jednowartościowemi. Gdy jednak atom azotu w jednych razach okazuje się trójwartościowym, w drugich zaś pięciowartościowym, przeto w kombinacyi ze statecznie czterowartościowym atomem węgla raz daje grupę  $(CN)^I$ , w której wolna jednostka powinowactwa należy do węgla ( $N^{III} \equiv C^{IV} -$ ) i którą nazywamy cyjanem właściwym, kiedyindziej zaś grupę ( $C^{IV} \equiv N^V -$ ), zwaną izocyjanem, w której wolna jednostka należy do azotu. Nasycając teraz te wolne jednostki powinowactwa atomami pierwiastków albo innemi grupami złożonemi, przechodzimy do związków organicznych, odznaczających się szeregiem odrębnych i ciekawych własności. Grupa cyjanowa ma prócz tego szczególną zdolność do polimeryzowania się i wytwarzania tym sposobem jakgdyby nowych grup, złożonych z węgla i azotu w większej liczbie atomów; tak np. dwie takie grupy dają

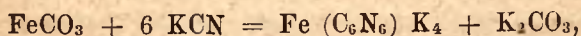






, grupę trójwartościową itp. — W praktyce punktem

wyjścia dla wszystkich związków cyjanowych jest tak zwany żelazocyjanek potasu, ciało napozór przedstawiające skład związku cyjanku żelaza  $[\text{Fe}(\text{CN})_2]$  z czterema cząsteczkami cyjanku potasu (KCN), lecz które w rzeczywistości jest solą potasową kwasu żelazocyjanowodorowego,  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4$ . Kwas ten może być otrzymany w stanie wolnym i razem ze wszystkimi swemi solami przedstawia tę właściwość, że żelazo w nim jest jakoby ukryte w szczególnym rodniku czterowartościowym, złożonym z atomu żelaza i dwu trójwartościowych grup trójcyjanowych  $\left(\text{Fe} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_3\text{N}_3 \\ \text{C}_3\text{N}_3 \end{array} \right\rangle^{\text{IV}}\right)$ . Żelazo to nie może być wykryte zwykłemi sposobami, używanemi w chemii rozbiorowej. Żelazocyjanek potasu otrzymuje się fabrycznie przy wypalaniu materyj pochodzenia zwierzęcego (np. odpadków z rzeźni) z potażem, przy czem tworzy się cyjanek potasu; stopioną masę ługuje się wodą i do ługu dodaje świeżo osadzonego węglanu żelaza, przyczem następuje przemiana:



a ostatecznie produkt oczyszcza się przez krystalizacyją. Żelazocyjanek potasu stanowi piękne kryształy żółte, łatwo rospuszczalne w wodzie; roztwór jego wywołuje tworzenie się nierozpuszczalnych osadów żelazocyjanków wielu innych metali za dolaniem do roztworów ich soli, ponieważ zaś osady te częstokroć są barwne, przeto z jednej strony stanowią cechy analityczne pewnych metali, z drugiej zaś — są niekiedy materyjałem przemysłowym, jako barwniki. Tak w roztworach soli żelaza czterowartościowego żelazocyjanek potasu daje osad biały, błękitniejący w powietrzu, w roztworach zaś żelaza sześciowartościowego osad jest odrazu ciemnobłękitny. Te osady, noszące nazwę błękitu pruskiego, paryskiego i i., w dawniejszem farbierstwie, miały ogromne znaczenie. — Środki utleniające przeprowadzają żelazocyjanek potasu w nadżelazocyjanek potasu,  $\text{Fe}_2(\text{C}_{12}\text{N}_{12})\text{K}_6$ , ciało krystaliczne rubinowej barwy, które

jest w takim stosunku do żelazocyjanku, jak np. chlornik do chlorku żelaza (porówn. str. 252). Własności nadżelazocyjanku potasu są wogóle podobne do własności żelazocyjanku i też samo ma się rozumieć o budowie.

**Cyjanek potasu, KCN,** tworzy się, gdy żelazocyjanek potasu stapiamy z węglanem potasu. Jestto ciało krystaliczne, białe, znoszące wysoką temp. bez rozkładu, lecz utleniające się nader łatwo i ulegające działaniu ciał kwaśnych nawet tak słabych jak dwutlenek węgla. Pod wpływem tych ciał kwaśnych cyjanek potasu wydziela cyjanowodór czyli kwas pruski, HCN, o którym już wspomnieliśmy na str. 163. Jest on przeto najgwałtowniejszą trucizną. Pomimo tego ma ważne zastosowania, szczególnież z tego powodu, że z cyjanekami wielu metali (między innymi złota i srebra) daje związki bardzo odpowiednie do celów galwanoplastyki.

**Kwas cyjanny, HCNO.** Cyjanek potasu przez tlen powietrza a tem łatwiej przez środki utleniające zostaje przeprowadzony w cyjanian potasu, KCNO, z którego jednak trudno otrzymać czysty kwas cyjanny, ponieważ w obecności wody kwas ten przyłącza ją do siebie, tworząc amonijak i dwutlenek węgla, w innych zaś warunkach ulega polimeryzacji. Jeden z produktów polimeryzacji tego ciała, kw. trójcyjanny czyli cyjanurowy,  $C_3N_3(OH)_3$ , tworzy się przy działaniu wody na chlorek trójcyjanu,  $C_3N_3Cl_3$ . Kw. cyjanurowy przy ogrzewaniu wydaje kwas cyjanny, lecz ten tylko w mieszaninie oziębiającej pozostaje bez zmiany: wydobyty z niej, ulega jakgdyby gwałtownemu wrzeniu i przechodzi w inną odmianę polimeryczną, o nieznanej wielkości cząsteczki, zwaną cyjamelidem.

**Kwas siarkocyjanny, HCNS,** zwany rodanowodornym. Siarkocyjanian czyli rodanek potasu, KCNS, tworzy się przy stopieniu żelazocyjanku potasu z węglanem potasu i siarką. Sól ta łatwo rospuszcza się w wodzie, a z roztworami sześciowartościowego żelaza daje ciemno-czerwone zabarwienie, pozwalające wykryć nawet najmniejsze ślady żelaza. Sam kwas jest ciałem płynnym z wonią kw. octowego.

W związkach kwaśnych, od cyjanu pochodzących, można zastępować wodór przez rodniki organiczne, przechodząc tym sposobem do eterów złożonych. W wielu z tych ciał ujawnia



się różnica pomiędzy cyjanem właściwym a izocyjanem, co daje przykład izomeryi, jeszcze dotychczas nam nieznanéj. Godnem uwagi jest to, że estry cyjanowodoru okazują wiele podobieństwa we własnościach do haloidków rodników alkoholowych, co w połączeniu z innymi własnościami cyjanu i związków odeń pochodzących wpływa na wysoki stopień analogii chemicznej pomiędzy cyjanem, grupą złożoną, a chlorowcami, ciałami prostemi. Cyjanki rodników alkoholowych tworzą się, między innymi sposobami, przez odjęcie 2 cząst.  $H_2O$  od soli amonowych kwasów  $C_nH_{2n}O_2$ . Tak np.  $CH_3.CO_2NH_4$  (octan amonu) mniej  $2H_2O = CH_3.CN$ , (cyjanek metylu), ponieważ zaś z tychże samych soli przez odjęcie 1 cząst.  $H_2O$  powstaje amid kwasowy, ta więc reakcja dowodzi pewnego pokrewieństwa cyjanków z amidami. W istocie, cyjanki te, przyłączając 4 at. H, przechodzą w związki z grupą amidową, np.  $CH_3.CN + 4 H = CH_3.CH_2(NH_2)$  (etylijak). Przez przyłączenie 2 cząst.  $H_2O$  cyjanki przechodzą w kwasy, np.  $CH_3.CN + 2 H_2O = CH_3.CO_2H + NH_3$  — cyjanek metylu wydaje kwas octowy, należący, jak wiemy, do szeregu etanowego. Ta ostatnia przemiana daje możność przechodzenia od szeregów uboższych w węgiel do bogatszych. Z powodu tych przejść dla cyjanków używają innej jeszcze terminologii, zowiąc je nitrylami kwasów. Nitryl kw. mrówkowego pochodzi od tego kwasu przez zastąpienie karbohidroksylu grupą CN — gdy zaś kwas mrówkowy ma wzór  $H.CO_2H$ , nitrylem więc jego jest cyjanowodór  $H.CN$ ; nitrylem kw. octowego będzie cyjanek metylu,  $CH_3.CN$  itd.

Izomeryczne z cyjankami związki, pochodzące od izocyjanu, otrzymały nazwę karbilijaków. Głównym sposobem ich otrzymywania jest działanie amonijków złożonych pierwszorzędowych na chloroform w obecności wodoru potasu:  $CH_3NH_2 + CCl_3H = 3 HCl + CH_3.NC$  (izocyjanek metylu czyli metylokarbilijak). Karbilijaki różnią się od cyjanków właściwych działaniem na wodę, z którą dają kw. mrówkowy i amonijk złożony. Tak np. etylokarbilijak,  $C_2H_5.NC + 2 H_2O = C_2H_5.NH_2H_2 + H$ . Karbilijaki są wogóle lotnymi płynami z silnym nieprzyjemnym zapachem.

## 5) Związki organiczne azotu, pochodzące od dwutlenku węgla.

W téj gromadzie związków spotykamy dwa bardzo ważne ciała, kwas karbaminowy i mocznik, pochodzące od kwasu węglanego,  $\text{CO}(\text{OH})_2$ , pierwszy przez zastąpienie jednego, a drugi dwu hydroksylów grupami amidowemi,  $\text{NH}_2$ .

**Kwas karbaminowy**,  $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{OH}$  w stanie wolnym nie jest znany, gdyż przy otrzymywaniu rospada się na dwutlenek węgla i amonijak. Sól amonowa tego kwasu tworzy się przy działaniu 2 cząst.  $\text{NH}_3$  na  $\text{CO}_2$  i ma przeto skład  $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{O}(\text{NH}_4)$ . Z niéj można przejść do rozmaitych innych soli i estrów kwasu karbaminowego. Karbaminian amonu z wodą wydaje węglan amonu:

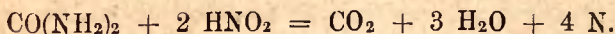


Karbaminian amonu stanowi masę krystaliczną przeświecającą, znaną w pracowniach chemicznych i handlu pod niewłaściwą nazwą węglanu amonu.

**Mocznik**,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , jest amidem kw. węglanego i nosi przeto nazwę karbamidu. Znajduje się w moczu wyższych zwierząt i jest związkiem, w którego postaci wydziela się azot z organizmu. Mocznik krystalizuje się w duże i piękne białe igły, łatwo rospuszcza się w wodzie i spirytusie, topi się przy  $120^\circ$ ; mocznik daje związki z kwasami (np. azotnym, szczawiowym), z zasadami i z niektórymi solami. Wieloma sposobami może być sztucznie otrzymany: tak np. sławna jest w historii chemii jego synteza z pierwiastków dokonana przez Woehlera (jeszcze w 1828 r.), a polegająca na tem, że izocyjanian amonu,  $\text{CON}^{\text{III}}\text{NH}_4$ , (który może być otrzymany z pierwiastków drogą stopniowéj syntezy) przy ogrzewaniu ulega zmianie budowy i przechodzi w metameryczny z nim mocznik; ważniejsze jednak światło na znaczenie mocznika rzuciło otrzymanie go przez prof. b. Szkoły Głównej, Natansoną, z tlenochlorku węgla,  $\text{COCl}_2$  i amonijaku ( $\text{COCl}_2 + 4 \text{NH}_3 = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$ ), gdyż dowiodło jego amidowéj natury. — Mocznik ogrzany z wodą

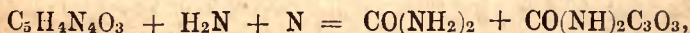


powyżej 100° przyłącza jej pierwiastki i przechodzi w węglan amonu; takię samęj przemianie ulega pod wpływem fermentacyi, co jest jednym z głównych sposobów tworzenia się soli amonowych w przyrodzie, a więc jednym ze stadyjów krążenia azotu. Z kw. azotawym rozkłada się moczniak na CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O i azot:



## 6) Gromada kwasu moczowego.

Obok karbamidu w moczu zwierząt ssących, a także w ekskrementach ptaków, gadów i innych zwierząt znajduje się kwas moczowy, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Ciało to najłatwiej otrzymuje się z guana przez wytrawienie wodanem alkalicznym i wydzielenie z utworzonej soli zapomocą jakiegokolwiek kwasu; jest ono białym proszkiem, z drobnych kryształków złożonym, w wodzie i innych płynach bardzo trudno się rozpuszcza, dzieląc tę własność ze wszystkimi prawie swemi solami. Kw. moczowy okazuje pewną łączność z moczniakiem, gdyż przy utlenieniu rozdziela się na to ciało i t. zw. aloksan:



a z drugiej strony tworzy się\*) przy ogrzewaniu moczniaka z glikokolem; pomimo tego pojęcie o jego budowie dotychczas nie jest ustalone. — Przy silniejszym utlenieniu z kwasu moczowego, a właściwie już z aloksanu, tworzy się kw. parabanowy, (CO)NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; przy działaniu zaś amonijaku na produkt słabego ogrzewania kw. moczowego z kw. azotnym powstaje mureksyd, piękne ciało krystaliczne, zielone z metalowym połyskiem, którego wodny roztwór ma pyszną purpurową barwę i dawniej był używany w farbierstwie. Przez słabe utlenienie w płynie alkalicznym kw. moczowy przechodzi w alantoinę, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, materiją również w organizmach zwierzęcych znajduwaną.

Z kw. moczowym znajdują się w bliskim stosunku rozmaite materje, jak guanina, sarkina, ksantyna i karnina, które i w organizmach i sztucznie otrzymują się z niego. Rów

\*) Według p. Horbaczewskiego.

niez ściśle stosunki łączą kw. moczowy z teobrominą i teiną. Teobromina,  $C_7H_7N_4O_2$  znajduje się gotowa w kakao, t. j. owocach rośliny *Theobroma cacao*, a więc i w przygotowanej z nich czekoladzie; jest ona białym ciałem krystalicznym gorzkawym i z kwasami tworzy nietrwałe sole; w zachowaniu się chemicznym i fizjologicznym zbliża się do alkaloidów. Ze srebrem teobromina daje związek, z którego przez działanie jodku metylu, można otrzymać teinę,  $C_7H_7(CH_3)N_4O_2$ , czyli metyloteobrominę. Teina, inaczej kafeina zwana, znajduje się w herbacie, kawie i innych roślinach o podobnym do nich działaniu i stanowi piękne jedwabiste kryształki, w wielu własnościach podobne do teobrominy. Teina przy wielu przemianach wytwarza związki pochodzące od kw. moczowego.

## 7) Gromada indygowa.

Od dawnych czasów znana błękitna materyja barwiąca, indygo, wytwarza się z rośliny *Indigofera* w taki sposób, że liście oblane wodą pozostawia się do fermentacji, przyczem woda przybiera barwę żółtą, a pod działaniem powietrza zwojna błękitnieje, osadzając ciemno-niebieskie ciało, stanowiące właściwie handlowe indygo. Główną częścią składową indyga jest błękit indygowy czyli indygotyna,  $C_{16}H_{10}N_2O_2$ , przedstawiająca piękne kryształki miedziano-fioletowej barwy, ulatniające się bez rozkładu przy ogrzewaniu i rozpuszczalne z szafirowem zabarwieniem w anilinie, nafcie i parafinie. Kwas siarczany rozpuszcza także indygotynę, dając przytem kw. indygo purpurowy,  $C_{16}H_9(SO_3H)N_2O_2$ , oraz kw. dwusulfoindygowy,  $C_{16}H_9(SO_3H)_2N_2O_2$ , których sole są używane jako farby. Tak np. sól sodowa drugiego z tych kwasów jest znanym karminem indygowym. — Pod działaniem wodoru in statu nascendi indygotyna przechodzi w biel indygową czyli hydroindygotynę,  $C_{16}H_{12}N_2O_2$ , rozpuszczalną w alkaliach z żółtym zabarwieniem. Biel indygowa, odwrotnie, przy słabym utlenieniu, np. pod działaniem powietrza, traci 2 at. H i znowu daje błękit indygowy. Farbowanie indygiem zasada się właśnie na tych przemianach: tkaninę zanurzają w roztworze bieli indygowej a następnie rozwieszają



w powietrzu, dopóki nie przyjmie barwy ciemno-błękitnej. Barwniki indygowe należą do najtrwalszych i najpiękniejszych.

Działaniem kw. azotnego indygotyna utlenia się i zarazem rospada na 2 cząst. izatyny,  $C_8H_5NO_2$ . Izatyna stanowi pomarańczowe kryształki i zachowuje się jak słaby kwas. Pod działaniem kwasu azotawego przechodzi ona w kw. nitrosalicylowy,  $C_6H_3(NO_2).OH.CO_2H$ , a pod działaniem wodoru in statu nasc. w oksyindol,  $C_8H_7NO$ . Oksyindol, ogrzany z pyłem cynkowym traci tlen i daje indol,  $C_8H_7N$ . Indol jest ciałem krystalicznym z nader nieprzyjemnym zapachem; zasługuje na uwagę przez to, że znajdując się w bliskich stosunkach z gromadą związków indygowych, sam może być otrzymany z innych związków, o budowie dobrze znaną. Tak np. indol tworzy się przy silnem ogrzewaniu pary etyloaniliny,  $C_6H_5.N(N_2H_5)H$ , która przy tem traci 4 at. H. To daje możność zrozumienia budowy indolu. Z drugiej strony indol, jak wykazał prof. M. Nencki, pod działaniem ozonu przechodzi w indygotynę.

#### f) **Związki organiczne** z rozmaitemi pierwiastkami niemetalicznymi.

W krótkich tylko słowach zaznaczyć tu można, że najrozmaitsze pierwiastki niemetaliczne mogą łączyć się z rodnikami węglowodorowymi i wydawać przytem ciała o podobnej budowie i analogicznych własnościach, jak opisane poprzednio związki tlenowe, siarkowe i azotowe. Stosuje się to zwłaszcza do pierwiastków trójwartościowych, analogicznych z azotem, to jest do fosforu, arsenu, a dalej do antymonu, bizmutu, z drugiej zaś strony do boru i czterowartościowego krzemu. Jak pomiędzy wyliczonymi pierwiastkami mamy ciała o charakterze przejściowym pomiędzy niemetalami a metalami, tak również i w związkach organicznych, które je zawierają, dojrzeć łatwo stopniowe przejście od materij zupełnie podobnych np. do amonijaku i amonijków złożonych do t. zw. związków metaloorganicznych.

Przez zastąpienie atomów wodoru w fosforyjaku,  $PH_3$ , rodnikami alkoholowemi, powstaje szereg związków ze składem i budową amonijków złożonych. Tak np. z etylem mamy

$C_2H_5PH_2$  — etylofosforyjak,  $(C_2H_5)_2PH$  — dwuetylofosforyjak i  $(C_2H_5)_3P$  — trójetylofosforyjak; ten ostatni łączy się z jodkiem etylu, dając jodek czteroetylofosfiny,  $(C_2H_5)_4PJ$ , który z wilgotnym tlenkiem srebra wydaje wodan czteroetylofosfiny,  $(C_2H_5)_4P.OH$ . Wszystkie te ciała zbliżają się do amonijków złożonych przez swoją zasadowość, która jest w nich o wiele silniej rozwinięta, aniżeli w samym fosforyjaku, różnice zaś między nimi polegają na indywidualnych różnicach między azotem a fosforem. Tak np. związki fosforowe łączą się nader gwałtownie z tlenem i są bardzo zapalne, łączą się także z siarką i z chlorem; zasadowość zaś tych związków już przez to okazuje się słabszą niż w amonijkach złożonych, że ich sole są mniej trwałe i daleko trudniej krystalizują.

Od arsenijaku,  $AsH_3$ , który, jak pamiętamy, sam nie posiada zasadowych własności, przez zastąpienie atomów wodoru rodnikami alkoholowemi pochodzą związki zasadowe, arsenijaki złożone. W nich także analogija arsenu z fosforem i azotem jest zupełniejsza, aniżeli w prostszych połączeniach tego pierwiastku, gdyż atom jego częściej tu bywa pięciowartościowym. Lecz z drugiej strony spotykamy i ważne różnice w zasadach złożonych arsenowych, polegające głównie na tem, że dwa atomy 3-wartościowego arsenu mogą się łączyć między sobą w czterowartościowy łańcuch, tak, że np. z metylem mamy związek  $As_2(CH_3)_4$  zwany arsenodwumetylem albo kakodylem, który jest ciałem zasadowem, lotnem, samozapalnem w powietrzu i odznacza się wstrętnym zapachem oraz trującymi własnościami. Przy utlenieniu tworzy on kwas kakodylowy,  $AsO(CH_3)_2.OH$ , dający trwałe krystaliczne sole.

W dalszym ciągu związków analogicznych z poprzednimi spotykamy połączenia antymonowe, podobne do arsenowych i mało dotychczas zbadane związki bizmutowe, różniące się tem że wodoranów alkalicznych już nie tworzą. Związki boru w znaczniejszym jeszcze stopniu odstępują od ogólnych własności związków organicznych trójwartościowych niemetalu.

Wiele ciekawych właściwości okazują związki organiczne krzemu. Krzem, pierwiastek czterowartościowy i w tak wielu względach podobny do węgla, w związkach organicznych przejeżdża na siebie jego znaczenie tak dalece, że ciała pochodzące



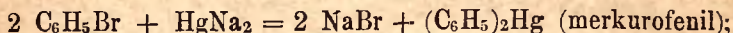
od krzemowodoru,  $\text{SiH}_4$ , przez zastąpienie atomów wodoru grupami węglowodorowymi, są w najwyższym stopniu podobne do samych węglowodorów. Tak np. krzemometyl,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ , jest ciałem obojętnym, nie rozkłada się z wodą i w niej się nie rozpuszcza, wogóle zachowuje się jak czterometylometan,  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ . Krzemooetyl,  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , lepiej od poprzedniego zbadany, bardzo łatwo oddaje 1 at. H z jednej z grup etylowych za 1 at. Cl, tworząc związek  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , w którym znowu na miejsce atomu chloru możemy wstawić hydroksyl, przechodząc tym sposobem do prawdziwego alkoholu  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Alkohol ten zachowuje się jak jeden z alkoholi nonilowych,  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$ , w którym na miejscu 1 at. C znajduje się 1 at. Si, otrzymał przeto nazwę alkoholu sylikononilowego.

### g) Związki metaloorganiczne.

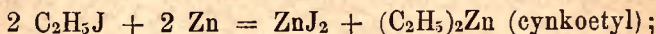
Jakkolwiek metale w ogólności nie tworzą trwałych związków z wodorem, jednakże stosunkowo łatwo możemy otrzymywać ciała, które co do składu przedstawiają jakgdyby produkty zastąpienia wodoru w metalowodorach przez rodniki alkoholowe. Związki tego rodzaju są znane dla większej części metali, a ponieważ są pospolicie lotne bez rozkładu, mają wielkie znaczenie przy określaniu ciężarów atomowych metali. Z drugiej strony związki metaloorganiczne są to ciała w najwyższym stopniu skłonne do przemian chemicznych i mianowicie do podwójnej wymiany, z czego praktyka chemiczna korzysta w nader obszerny sposób, jak o tem już i z książki niniejszej kilkakrotnie przeświadczyć się było można. W związkach metaloorganicznych powtarza się to samo, co było widocznem w związkach niemetalu, to jest silniejsza ich zasadowość w porównaniu ze związkami niezawierającymi grup węglowodorowych. W rzeczy samej, związki metali wielowartościowych wymieniają część swoich rodników alkoholowych na hydroksyle, dając przez to początek wodańom, obdarzonym silnie zasadowymi, alkalicznymi własnościami.

Co do sposobów otrzymywania, to pewna liczba związków

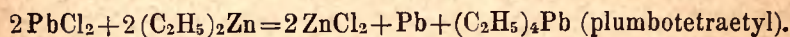
metaloorganicznych tworzy się przy działaniu amalgamatów metali na haloidki rodników alkoholowych, np.



niektóre tworzą się wprost przy działaniu samych metali na także haloidki, np.



wszystkie zaś mogą być otrzymane przez działanie cynkowych i rtęciowych związków na chlorki metali, np.



Sodoetyl,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}$  i potasoetyl,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{K}$ , tworzą się przy działaniu sodu i potasu na cynkoetyl, przyczem cynk metaliczny zostaje wydzielony. Oba te ciała znamy tylko w mieszaninach z nadmiarem nierozłożonego cynkoetylu. Łączą się one bezpośrednio z dwutlenkiem węgla, dając propijoniany metali.

**Cynkoetyl**,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ . Przy działaniu cynku metalicznego na jodek etylu już w zwykłej temp. odbywa się reakcja:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{Zn} = \text{C}_2\text{H}_5\text{ZnJ}$ , której przebiegowi aż do końca sprzyja światło słoneczne. Utworzony związek cynku z etylem i jodem, przy ogrzaniu rozkłada się:  $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{ZnJ} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn} + \text{ZnJ}_2$ . Cynkoetyl jest bezbarwnym ruchliwym płynem, który w powietrzu dymi i zapala się samowolnie; z wodą gwałtownie rozkłada się na wodan cynku i etan:  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn} + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{C}_2\text{H}_6 + \text{ZnH}_2\text{O}_2$ , z alkoholem — na etan i etylat cynku:  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn} + 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2 \text{C}_2\text{H}_6 + \text{Zn}(\text{O.C}_2\text{H}_5)_2$ , z chlorem — na chlorek cynku i chlorek etylu. Cynk, w tym związku zawarty, może być łatwo zastąpiony przez mnóstwo ciał i grup, na czem polega ważność cynkoetylu i podobnych do niego związków cynkoorganicznych w praktyce laboratoryjnej.

**Merkurometyl**,  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  i merkuroetyl,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$ , są we własnościach podobne do związków cynkowych, lecz nie zapalają się samowolnie w powietrzu.

**Merkurofenil**,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ , tworzy się łatwo i jest ciałem krystalicznym; daleko trudniej utlenia się, a przy umiarkowanym działaniu chlorowców daje związki z niemi, np.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg} +$



$2 J = C_6H_5J + C_6H_5HgJ$ ; związki te z wilgotnym tlenkiem (wodanem) srebra ulegają przemianie:  $C_6H_5HgJ + AgOH = AgJ + C_6H_5HgOH$ ; wodan, który w taki sposób się tworzy, jest energiczną zasadą na wzór alkaliów gryzących.

Merkuronaftyl,  $(C_{10}H_7)_2Hg$ , we własnościach podobny do poprzedniego.

Ciekawą stroną związków metaloorganicznych stanowi ta jeszcze okoliczność, że wartościowość metali jest w nich bardziej urozmaicona, aniżeli w związkach mineralnych. Tak np. ołów przeważnie dwuwartościowy, który zaledwie w kilku nietrwałych związkach mineralnych okazuje się czterowartościowym, przyłącza po cztery rodniki alkoholowe, lub też atomy jego łączą się po dwa i na wzór atomów samego węgla tworzą sześciowartościowe łańcuchy.

---

## Ciała, których budowa chemiczna nie jest dokładnie poznana.

---

### h) **Związki węgla** z wodorem i tlenem o budowie nieznanéj.

#### 1) **Kamfora.**

W znacznej liczbie roślin znajdujemy krystaliczne skupienia materji pachnącej, zwanéj kamforą; równie często podobną materją zawierają w sobie lotne pachnące olejki z tych roślin wydzielone. Zwyczajna kamfora, jakiej używają w aptekach, pochodzi z lauru kamforowego, drzewa pospolitego w Chinach i Japonii i otrzymuje się przez dystalacyją wszystkich części téj rośliny z wodą. Stanowi ona ciało krystaliczne białe, nierozpuszczalne w wodzie i nieco od niéj lżejsze, rozpuszcza się łatwo w spirytusie, przy  $175^{\circ}$  topi się, a wre przy  $204^{\circ}$ , jest jednak o tyle lotna, że sublimuje się przy zwykłej temp. Kamfora ma znany zapach silny i orzeźwiający, smak palący. — Skład kamfory pozwala przypuszczać, że ma ona pewną wspólność chemiczną z terpenami, oznacza się bowiem przez wzór  $C_{10}H_{16}O$  i w rzeczy saméj była otrzymana przy utlenieniu olejku terpentynowego. Gdy jednak budowa terpenów nie jest jeszcze ostatecznie wyjaśniona, toż samo ma się rozumieć i o budowie kamfory. Sądząc z niektórych jéj przemian, możnaby ją poczytać za aldehyd i w rzeczy saméj przy odpowiednich warunkach wydaje ona ciało alkoholicznój natury —  $C_{10}H_{17}OH$ , zwane borneolem czyli kamforą bornejską. Borneol



znajduje się gotowy i w przyrodzie, mianowicie w różnych gatunkach rośliny *Dryobalanops* i od zwykłej kamfory odróżnia się zewnętrznie tylko ostrzejszym pieprzowatym zapachem.

Bardzo podobne do kamfory ciała zawierają się w olejkach kolendru, gieranii itd. W mięcie pieprzowej przyczynę zapachu rośliny i olejku, a także materiją działającą w sposób lekarski stanowi kamfora miętowa czyli mentol,  $C_{10}H_{20}O$ . Paczula zawiera także kamforę bardziej złożoną,  $C_{15}H_{26}O$ .

Przy utlenieniu kamfory i borneolu zachowują się jednakowo, dając kilka produktów, z których ostatecznym jest kw. kamforowy,  $C_{10}H_{16}O_4$ .

## 2) Żywice.

W równie niewyjaśnionym, choć niedającym się zaprzeczyć stosunku, jak kamfora, znajdują się względem terpenów żywice. Ciała te najczęściej wypływają z roślin razem z terpenami i innymi związkami w postaci skomplikowanych mieszanin, które, pozostając w powietrzu, tracą skutkiem ulotnienia a w części i utlenienia swoje lotniejsze części składowe, twarднеją coraz bardziej i krzepną na materjje bezkształtne z muszłowatym odłamek i szklistym połyskiem, przezroczyste lub przeświecające i najczęściej brunatno lub żółto zabarwione.

Wszystkie żywice są nierozpuszczalne w wodzie, a przeciwnie łatwo rozpuszczają się w spirytusie, eterze, benzolu itp.; z takich roztworów wydzielają się jako beskształtna masa, powlekając powierzchnię, na której roztwór paruje, jedностajną przylegającą warstwą (lakiery i werniksy). Rozpuszczają się także w alkalijach gryzących bez reszty, tworząc przytem mydła, bardzo do tłuszczowych podobne i do ich zafalszowania używane. Z mydeł żywicznych kwasy mineralne strącają kwasy żywiczne: sylwinowy, pimarowy, kopaiwowy i w. i. To zachowanie się i inne własności żywicy dowodzą, że są one mieszaninami kwasów albo bezwodników kwasowych. Ogrzewane wszystkie żywice łatwo topią się i ulegają rozkładowi, dając mnó-

stwo produktów, w części węglowodorów; ogrzewane ze stopionym wodanem potasu albo sodu, wydają mieszaninę związków tłuszczowych (kwasów) i aromatycznych (fenoli i fenolkwasów).

Żywice mają bardzo wiele zastosowań. Z licznój ich gromady wspomnimy tutaj: bursztyn, ciało kapalne, spotykane na wybrzeżach morskich. a u nas w Łomżyńskim, Augustowskim i w Prusach Wschodnich, dające przy suchój dystylacji kwas bursztynowy; kopał, używany do przygotowania doskonałych lakierów; żywicę damara prawie bezbarwną, twardą i również do wyrobu lakierów bardzo przydatną; w tym samym celu używa się szellak czyli gumilaka, z której robią nadto lak do pieczętowania; gwajak, sandaraka, mastyks, oliban i mnóstwo innych żywic mają zastosowania podobne do poprzednich, a także aptekarskie, perfumeryjne i inne.

### 3) Ciała gorzkie.

Nienaturalna gromada ciał gorzkich, związanych ze sobą jedną tylko cechą i to podrzędną — smaku, zmniejsza się nieustannie w miarę bliższego zapoznawania się z naturą ciał tutaj zaliczanych. Niektóre z nich, obdarzone własnościami silnego działania fizjologicznego, bywają w praktyce mieszane z alkaloidami, od których różnią się jednak brakiem azotu w swym składzie i brakiem zasadowych własności. Wspomnimy tu o następujących ciałach gorzkich:

Kantarydyna,  $C_5H_6O_2$ , znajduje się w kantarydach i niektórych innych owadach tęgopokrywych i jest ciałem krystalicznym, trudno rozpuszczalnym w spirytusie i eterze a nierozpuszczalnym w wodzie; łączy się z wodanami alkalicznymi na sole, których skład zdaje się dowodzić, że kantarydyna jest bezwodnikiem jakiegoś kwasu. Kantarydyna jest w wysokim stopniu trująca a na skórze narywa pęcherze i tworzy rany, skutkiem czego z kantaryd przygotowują gryzące maści (wezykatoryje).



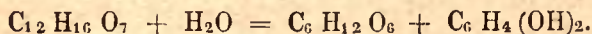
Pikrotoksyna,  $C_{12}H_{14}O_5$ , znajduje się w rybięj trutce (*Menispermum cocculus*) i jest nadzwyczaj gorzka i trująca.

Santonina,  $C_{15}H_{18}O_3$ , z *Artemisia santonica*, zachowuje się względem alkaliu jak kantarydyna i jest także trująca.

#### 4) Głukozydy.

W wielu roślinach znajdują się materyje rozmaitego składu i różnych własności, które jednak okazują tę wspólność między sobą, że przyjmując do swego składu wodę, czy to pod działaniem słabych roztworów kwasów lub zasad, czy pod wpływem fermentacyi, rospadają na t. zw. glukozę (cukier) i jakieś inne związki. W tej gromadzie mieszczą także pewną liczbę związków, zawierających azot w swym składzie — i wogóle mogą one być rospatrywane jako produkty kondensacyi materyj cukrowych z różnemi związkami, posiadającemi w sobie grupy hydroksylowe. Za takim poglądem przemawiają zarówno rozkłady, jak i sztuczne sposoby otrzymywania niektórych glikozydów.

Arbutyna,  $C_{12}H_{16}O_7$ , w liściach chróściny (*Arbutus Uva ursi*) zawarta, stanowi igielkowate kryształki z gorzkim smakiem, rospuszczalne w wodzie, spirytusie i eterze. Ogrzewana z rozcieńczonemi kwasami, przyłącza wodę i wydaje glukozę i hydrochinon:



Dafnina,  $C_{15}H_{16}O_9 + 2H_2O$ , z kory pewnego gatunku wawrzynka (*Daphne*), eskulina,  $C_{15}H_{16}O_9$ , z kory kasztanu zwyczajnego (*Aesculus Hippocastanum*), sterydyna,  $C_{21}H_{24}O_{10} + 2H_2O$ , z kory gruszy i jabłoni, fraksyna z kory jesionu, konwolwulina i jalapina z powoju jalapowego (*Convolvulus Schiedeanus i orizabensis*), we względzie chemicznym zachowują się jak arbutyna, oraz działają silnie na organizm, skutkiem czego, niektóre przynajmniej, mają znaczenie w sztuce lekarskiej.

## 5) Wodany węgla.

Wielka i ważna gromada ciał, do której teraz przechodzimy, zamyka w sobie związki, które są złożone jakgdyby z pewnej liczby atomów węgla, połączonych z pewną liczbą cząsteczek wody, tak, że możnaby wogóle oznaczyć je wzorem  $C_n(H_2O)_n$ , skąd właśnie powstało ich nazwisko. Ani jeden ze związków, które tu zaliczamy, nie przechodzi w parę bez rozkładu i ani jeden nie został dotychczas otrzymany drogą syntezy — dlatego we względzie ciężaru cząsteczkowego i racjonalnych wzorów wodanów węgla jesteśmy w zupełnej niepewności. Z całej gromady wyróżniają się poniekąd ważniejszym dla teorii znaczeniem t. zw. glukozy ze składem  $C_6H_{12}O_6$ , względem których pozostałe wodany węgla znajdują się w stosunku bezwodników, gdyż oznaczają się wzorami  $C_6H_{10}O_5$  i  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Trzy przytoczone formułki wyczerpują całą różnorodność wzorów dla wodanów węgla; powtarzamy jednak, że nie przedstawiają one istotnego składu cząsteczek, a nawet dużo przemawia za tem, że ani jeden wodan węgla nie posiada tak prostego składu, lecz raczej, że ciała te są polimeryczne względem przytoczonych wzorów. Wiele mamy dowodów, że wodany węgla zawierają wodór i tlen, przynajmniej w pewnej części, w postaci grup hydroksylowych, oraz, że do ich składu wchodzi grupy aldehydowe ( $-HC=O$ ); pierwsze wypływa z ich zdolności tworzenia eterów złożonych i związków z metalami, podobnych do alkoholatów, drugie — z własności łatwego utleniania się w sposób aldehydom właściwy. Niemniej widoczny jest stosunek wodanów węgla do alkoholi sześciohydroksylowych, np. do mannitu,  $C_6H_{14}(OH)_6$ , ponieważ te ostatnie wytwarzają się przy rozmaitych przemianach, a zwłaszcza przy fermentacjach wodanów węgla. Pomiedzy wodanami węgla istnieją także liczne stosunki izomeryi, którą, nieznając bliżej jej przyczyn, przywykliśmy nazywać fizyczną.

Wodany węgla, a ściślej biorąc — jeden ich szereg, zwany glukozami, ulegają z łatwością fermentacji. Pod tą nazwą opisaliśmy już wyżej (str. 316) złożony proces, odbywający się



zwykle przy udziale istot żyjących, a którego wynikiem było w naszym przykładzie utworzenie się alkoholu etylowego, jako głównego produktu fermentacji spirytusowej glukozy. Dodajmy, że pod wpływem fermentów, innych niż drożdże, fermentacja przyjmuje inny charakter i jej produkty są inne.

Cukier gronowy czyli dekstroza, cukier owocowy czyli lewuloza, inozyt, sorbina i galaktoza, wszystkie oznaczają się przez  $C_6H_{12}O_6$  i są glukozami; mączka czyli skrobia (krochmal), dekstryna, guma arabska i do niej podobne ciała, drzewnik czyli celuloza, inulin, glikogien — oznaczają się przez  $C_6H_{10}O_5$ , jakgdyby  $C_6H_{12}O_6 - H_2O$  i stanowią drugi szereg wodorów węgla; w trzecim nakoniec mieszczą się: cukier zwyczajny (trzciny) czyli sacharoza, cukier mleczny czyli laktoza, maltoza, melitoza, melezytoza i trehaloza, oznaczające się przez  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , jakgdyby  $2 C_6H_{12}O_6 - H_2O$ .

Dekstroza, zwana cukrem gronowym, gdyż naprzód znaleziona była w dojrzałych winogronach, jest także w miodzie w wielu owocach i w zwierzęcych organizmach. Tworzy się z sacharozy, gdy ta ostatnia pod wpływem ogrzewania z rościeńczonemi kwasami przyjmuje wodę i rozszczepia się czyli inwertuje; w podobny sposób tworzy się z wielu glukozydów, z drzewnika i mączki. Dekstroza jest drobnokrystalicznym białym ciałem, łatwo rospuszczalnym w wodzie a nieco trudniej w spirytusie, topi się przy  $146^\circ$ , a ogrzana trochę silniej wydziela 1 cząst.  $H_2O$ , dając swój bezwodnik glukczan. Smak dekstrozy jest słodki. Przypuszczają, że w jej budowie znajduje się 5 grup hydroksylowych, z których 1 w sposób pierwszorzędowy, a 4 w drugorzędowy są związane z grupami węglowodorowemi, oraz jedna grupa aldehydowa: wzór przeto dekstrozy racjonalny byłby  $CH_2OH-(CH\ OH)_4-CHO$ . Istnienie 5 hydroksylów w dekstrozie znajduje poparcie w związkach, jakie ona tworzy przy ogrzewaniu z bezwodnikiem octowym i chlorkiem acetylu, pomiędzy nimi bowiem spotykamy aceto-chlorohydrozę,  $C_6H_7.Cl.(OC_2H_3O)_4O$ , powstającą najwyraźniej skutkiem zastąpienia 1 hydroksylu przez chlor i wodoru w czterech innych hydroksylach przez grupy acetylowe. Że zaś w dekstrozie znajduje się grupa aldehydowa, tego dowodzi zachowanie się jej względem związków bardzo wielu metali, które przez

nią zostają odtlenione, przyczem jedne metale, jak złoto, srebro, zostają wydzielone w stanie metalicznym, inne, jak miedź, sprowadzone do stadyjum niższego utlenienia. Reakcja z solami dwuwartościowej miedzi w roztworze alkalicznym i w obecności kwasu winnego jest szczególnie charakterystyczna, po ogrzaniu bowiem takiego roztworu (zwanego płynem Fehlinga) z dekstrozą i wogóle z jakąkolwiek glukozą wydziela się czerwony tlenek jednowartościowej (por. str. 232) miedzi,  $Cu_2O$ , a z jego ilości sędzimy o ilości samej glukozy.

Lewuloza, zwana cukrem owocowym, znajduje się w wielu owocach obok dekstrozy, jest ciałem syropowatym, bardzo słodkim, trudniej fermentuje od dekstrozy.

Dekstroza od lewulozy różni się działaniem na światło spolaryzowane, gdy bowiem pierwsza zwraca płaszczyznę polaryzacji w prawo, przyczem jej zdolność obrotowa właściwa wynosi  $[\alpha] = 56^\circ$ , lewuloza zwraca tę płaszczyznę w lewo, a jej zdolność obrotowa właściwa wynosi  $[\alpha] = -106^\circ$ . Te własności pozwalają na wykrycie i odróżnienie dekstrozy i lewulozy, a także i sacharozy, która, jak wiemy, łatwo rospada się na mieszaninę tych dwu związków.

Mączka czyli skrobia. Jedna z materyj najważniejszych w gospodarstwie przyrody — tworzy się w roślinach nieznanym nam sposobem i stanowi zapas, z którego organizm roślinny czerpie pożywienie. Mączka znajduje się we wszystkich roślinach i w najrozmaitszych organach. Jest ona ciałem niekryształicznym i ma postać ziarenek, złożonych z warstw współrodkowych, kształtu w jednych roślinach prawie kulistego, w innych podłużnego lub sercowatego; wielkość ich w różnych roślinach jest rozmaita. Otrzymuje się przez przemywanie mączystych części roślin wodą, przyczem zostaje uniesiona przez prąd płynu i następnie osiada. W wodzie zimnej nie rospuszcza się wcale, cieplej pochłania wiele i pęcznieje. Również nierospuszczalna jest w spirytusie i innych płynach. Ogrzana z wodą daje kleistą masę zwaną klajstrem, a po długim gotowaniu przechodzi w odmianę rospuszczalną, która, za dolaniem spirytusu, osadza się z roztworu. Ogrzewana do  $180-200^\circ$  przechodzi w dekstrynę. Jod barwi mączkę na niebiesko a zabarwienie to znika za ogrzaniem do  $100^\circ$ , po ozię-



bieniu zaś nanowo występuje. To zachowanie się jest wyzyskane zarówno do odkrycia jodu, jak i mączki. Ogrzana z rościenczonym kwasem daje mieszaninę dekstrozy i dekstryny, przy fermentacji z dyjastazem zachowuje się tak samo.

**Dekstryna.** Biało-żółtawa masa, tworząca się z mączki w sposób dopieroco wskazany i nierzadko występująca w organizmach roślinnych i zwierzęcych w stanie gotowym. Rospuszcza się łatwo wodzie, dając płyn kleisty, najpospoliciej używany do klejenia.

**Guma arabska** jest mieszaniną soli wapniowej i potasowej kwasu gumowego czyli arabiny, stanowiącej właściwą glukozę. Arabina jest materiją beskształtną, bezbarwną i przezroczystą i we własnościach nie różni się od gumy.

**Drzewnik** czyli celuloza, materija, z której są utworzone ścianki wszystkich komórek roślinnych. W naturze ma ona budowę organizowaną, wydzielona sztucznie jest beskształtna. Rospuszcza się w amonijakalnym roztworze tlenniku miedzi i z tego płynu opada w postaci kłaczków za dolaniem kw. solnego lub siarczanego. Kw. siarczany, rospuszczony w połowie swęj objętości wody, wywiera szczególne działanie na drzewnik, nadając mu tęgość i półprzezroczystość: papier, który składa się z czystego prawie drzewnika, zanurzony na krótką chwilę w takim kwasie i potem obmyty, przyjmuje powierzchność zbliżoną do pergaminu i nazywa się pergaminem roślinnym. Kw. azotny daje z drzewnikiem estry, wybuchające za ogrzaniem lub uderzeniem i rospuszczalne w eterze: wata, która także jest prawie czystym drzewnikiem, zanurzona w kw. azotnym, przemienia się w podobny ester, zwany watą strzelniczą, albo piroksyliną; roztwór piroksyliny w eterze etylowym nazywamy kolodyjonem. — Poddany działaniu stężonego kw. siarczanego, drzewnik rospuszcza się, a za dolaniem wody z roztworu takiego opada materija podobna do mączki, zwana amiloidem; po długim zaś ogrzewaniu ze słabym kw. siarczanym daje dekstrynę.

**Cukier** zwyczajny, sacharoza Soki wszystkich roślin zawierają mniejsze lub większe ilości sacharozy, w niektórych zaś znajduje się ona w tak znacznym stosunku, że korzystnie przez postępowanie fabryczne otrzymywana być może. Sok trzciny

cukrowej i buraka cukrowego szczególnie są w nią bogate i dlatego są głównym materiałem do otrzymania cukru, który też nosi jeszcze nazwę cukru trzcinowego, albo buraczanego. Chemiczna strona fabrykacji cukru jest bardzo prosta i w zasadzie polega na oddzieleniu sacharozy od innych części składowych soku, wytłoczonego albo wylugowanego zapomocą wody z części roślin cukrowych. Dzieje się to w taki sposób, że do soku dodają wapna gaszonego (wodanu wapnia), który z większą częścią materij niebędących cukrem wchodzi w działania chemiczne, w części rozkłada je, a w inną daje nierozpuszczalne związki, z sacharozą zaś tworzy pewien rodzaj soli, zwaną sacharatem (cukrzaniem) wapnia. Sacharat wapnia poddany działaniu dwutlenku węgla, rozkłada się na węglan wapnia i cukier. Ponieważ jednak sok cukrowy łatwo ulega fermentacji i nie może być poddany silniejszemu ogrzaniu, przeto te proste na pozór operacje bywają w fabrykach wykonywane przy pomocy wielu złożonych przyrządów i wogóle w praktyce podlegają wielkiemu skomplikowaniu. — Sacharoza jest ciałem krystalizującym w duże i dobrze wyformowane postaci szeregu skośnoosiowego, ma c. wł. 1,6, w wodzie rozpuszcza się bardzo łatwo, gdyż przy zwykłej temp. 1 część wody rozpuszcza jej 3 cz., a przy ogrzewaniu znacznie więcej; ogrzana do 160° topi się, a cokolwiek wyżej już wydziela lotne produkty suchej dystylacji; jeżeli ogrzewanie nie przeszło 200°, to po ostygnięciu pozostaje brunatna lepka masa zwana karamelem; przy silniejszym ogrzaniu wzdyma się i nakoniec rozkłada zupełnie, pozostawiając wielką objętość lekkiego, dziurkowatego, twardego węgla. Z zasadami łączy się na sacharaty, łączy się także i z niektórymi solami. Przez długie ogrzewanie ze słabymi roztworami kwasów nieorganicznych sacharoza przybiera 1 cząst. H<sub>2</sub>O i rozdziela się na równe ilości dekstrozy i lewulozy; mieszaninę taką nazywają cukrem inwertowanym albo przemienionym. W roztworze wodnym sacharoza zwraca płaszczyznę polaryzacji w prawo, a jej zdolność zwracania właściwa  $[\alpha] = +73^{\circ},8$ .

**Cukier mleczny, laktoza.** Pomimo jednakowego składu z sacharozą różni się od niej dość znacznie, słabiej zwraca płaszczyznę polaryzacji, redukuje metale z ich związków,



czego nie czyni sacharoza, jest daleko trudniej rospuszczalny a przeto i mniej słodki. Przy inwersyi rozdziela się na dekstrozę i galaktozę. Znajduje się w mleku.

## i) **Związki organiczne**

o budowie nieznanj, zawierające azot w swym składzie.

### 1) **Alkaloidy.**

Nazwiskiem alkaloidów oznaczamy gromadę związków, bardzo często znajdujących się w roślinach, zawierających w sobie węgiel, wodór i azot a często także i tlen i odznaczających się wyraźnie zasadowymi własnościami. Takież sam skład i równie zasadowe własności posiadają amonijaki złożone i związki amidowe, tak, iż trudno wątpić, że alkaloidy w budowie swojej zbliżyć się muszą do tamtych związków, dotychczas jednak budowa ich w stanowczy sposób nie została poznana, ponieważ nie umiemy jeszcze otrzymywać ich syntetycznie. — Wszystkie alkaloidy działają nadzwyczaj silnie na organizm zwierzęcy, tak dalece, że całą ich gromadę możnaby nazwać gromadą trucizn roślinnych. Działanie to bywa bardzo rozmaite, lecz wogóle trudne do wytłumaczenia, ponieważ nadzwyczaj małe ilości alkaloidów zwykle wystarczają do wywołania silnych przewrotów fizjologicznych, przyczem chemiczna strona działania jest tak niewyraźna, że zdaje się, jak gdyby nie istnieje. Podział alkaloidów opiera się na tem, czy zawierają w sobie tlen, lub też nie zawierają, ważniejszy jednak jest ich podział praktyczny, według sposobów działania na ustroj zwierzęcy, który zresztą i z tego względu jest jeszcze dogodny, że naturalne rodziny roślin zawierają w sobie alkaloidy o podobnem działaniu. Tak np. rośliny chinowate (*Cinchonaceae*) zawierają chininę, chinidynę, chinicynę, cynchoninę, cynchonidynę i cynchonicynę, które wszystkie w większym lub mniejszym stopniu okazują skuteczne działanie przeciwgorączkowe; rośliny makowate (*Papaveraceae*) mają w sobie morfinę,

kodeinę, tebainę, papawerynę, narkotyńkę i narceinę, które działają narkotycznie i t. p.

**Alkaloidy makowe.** Z łodyg i główek różnych gatunków maku za nacięciem wypływa sok mleczny, na powietrzu gęstniejący i wysychający na brunatną masę, zwaną makowcem albo opijum. Makowiec posiada gorzki smak i użyty wewnętrznie w małych ilościach sprowadza objawy podobne do upojenia, w większych działa trująco. Częściami składowymi makowca, oprócz ciał gumowatych, żywicznych i kilku kwasów, są alkaloidy w znacznej liczbie w nim zawarte. Najwięcej znajdujemy w opijum morfiny i ona to stanowi najsilniej działającą część składową. Morfina,  $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$ , jest ciałem krystalicznym trudno rozpuszczalnym w wodzie, o działaniu silnie zasadowym. Łączy się jak amonijak bez wydzielenia wodoru lub wody i jest zasadą jednokwasową. Sole morfiny, równie jak ona sama, posiadają gorzki smak i bardzo silnie działają na mózg i układ nerwowy — usypiając, sprowadzają zarazem znieczulenie i utratę zupełną świadomości. Ciała te w stosownych ilościach bywają używane jako lekarstwa. — Podobne do morfiny, lecz mniej silne własności posiada kodeina,  $C_{18}H_{21}NO_3$ , która jest metylomorfiną,  $C_{17}H_{18}(HC_3)NO_3$  i również bywa używana w sztuce lekarskiej. Inne alkaloidy makowca, jak tebaina,  $C_{19}H_{21}NO_3$ , papaweryna,  $C_{21}H_{21}NO_4$  itd. nie mają znaczenia praktycznego.

**Alkaloidy z kory chinowej.** Kora różnych gatunków drzewa chinowego, oprócz kw. chinowego, garbników i t. p. ciał, zawiera w sobie kilka alkaloidów, których działanie na organizm określamy jako przeciwgorączkowe. Najważniejszym z tych ciał jest chinina,  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ , materyja krystaliczna, biała, nadzwyczaj gorzka, trudno rozpuszczalna w wodzie. Sole chininy, a głównie siarczan i chlorek, są bardzo używane w medycynie. Siarczan obojętny trudno rozpuszcza się w czystej wodzie, a daleko łatwiej za dodaniem kw. siarczanego; roztwory soli chininowych mają prześliczną fluorescencyją niebieską. — Razem z chininą znajduje się zawsze cynchonina,  $C_{20}H_{24}N_2O$ , daleko słabiej działająca na organizm, oraz kilka izomerycznych z chininą zasad.



**Alkaloidy z roślin psiankowatych.** Rośliny psiankowate (*Solaneae*), jak np. bieleń (*Datura*), pokrzyk (*Atropa*), lulek (*Hyoscyamus*), zawierają w sobie kilka nadzwyczaj trujących alkaloidów. Z nich atropina,  $C_{17}H_{23}NO_3$ , zasługuje na uwagę, jako lepiej zbadana we względzie chemicznym od innych alkaloidów, ogrzewana bowiem z kwasem solnym rozkłada się na nową zasadę tropinę składu,  $C_9H_{15}NO$  i kw. tropaowy,  $C_9H_{10}O_3$ , który jest kwasem  $\alpha$ -fenilomlecznym, ma budowę znaną i może być sztucznie przygotowany. Naodwrot z kw. tropaowego i wspomnianej zasady można syntetycznie otrzymać atropinę. Iljoscylamina jest izomeryczna z atropiną, gdy solanina,  $C_{43}H_{41}NO_{16}$ , z wyrośniętych w ciemności pędów kartofli, różni się składem. Pomimo tego działanie fizjologiczne wszystkich trzech alkaloidów jest bardzo podobne. Działanie to, zbadane głównie na atropinie, jest skierowane przeciwko układowi nerwowemu i mózgowi a objawia się między innymi przez rozszerzenie źrenicy.

**Alkaloidy kuleczyby.** Nasiona różnych gatunków kuleczyby (*Strychnos Nux vomica* i *Ignatiana*), znane pod nazwiskiem wroniego oka i kora tych roślin, zawierają w sobie dwa alkaloidy, słynne przez swoje trujące własności, a mianowicie strychninę,  $C_{21}H_{22}N_2O_2$  i brucynę,  $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4 H_2O$ . Pierwsza krystalizuje się łatwo w białe rombówce słupki, jest trudno rozpuszczalna w wodzie i nadzwyczajnie gorzka, druga stanowi igielkowate kryształki wietszejące w powietrzu. Obie już w małych dawkach (paru miligramów) wywołują tężec i śmierć. Podobnie działa kuraryna, zawarta w wyciągu roślinnym, zwanym kurarą, a używanym do zatruwania strzał przez dzikich, oraz w pracowniach fizjologicznych.

Ciemierzycza (*Veratrum*) posiada alkaloidy weratrynę i jerywinę; w tytoniu (*Nicotiana*) znajduje się bestlenowy alkaloid, nikotyna,  $C_{10}H_{14}N_2$ , przedstawiający się w postaci lotnego płynu z przykrym amonjakalnym zapachem i nader trującymi własnościami; w pietraszniku plamistym (*Conium maculatum*), blekocie (*Aethusa Cynapium*) i szaleju (*Cicuta virosa*) — również bestlenowy, płynny, lotny, trujący alkaloid, zwany koniliną,  $C_9H_{15}N$ . — Nakoniec, w rozkładających się ciałach zwierzęcych, w nieświeżem mięsie, zwłokach itd., tworzą się

materyje, bardzo podobne do alkaloidów pod względem fizyologicznego działania i również zasadowe, zwane wogóle ptomainami.

## 2) Ciała białkowane czyli proteinowe.

Ostatnia ta w naszym wykładzie gromada związków jest także ostatnim wyrazem komplikacji materyj chemicznych. Tu w istocie spotykamy ciała, których cząsteczka składa się z nieznaney ściśle, w każdym razie jednak bardzo wielkiej, kilka setek wynoszącej, liczby atomów. W całym kursie naszym przekonywaliśmy się, że najprostsze związki są zarazem najtrwalsze, a przeciwnie, w miarę im skład bardziej zawily, trwałość się zmniejsza. Ta prawidłowość szczególniej wyraźnie przedstawia się przy rospatrywaniu związków węgla. Rzecz godna uwagi, że materyja żyjąca właśnie posiada skład najbardziej złożony i to bezwątpienia stanowi jedną z przyczyn jej wielkiej zmienności, jej podatności do zjawisk chemicznych, mających przebieg bardzo zawily i prowadzących do równie zawilych i złożonych rezultatów.

Istnieje osobna gałęź chemii, zajmująca się chemicznymi zjawiskami, które odbywają się w żywych organizmach. Gałęź ta nazywa się chemią fizyologiczną, a za cel swój przyjmuje podciągnięcie zjawisk chemicznych w organizmie pod prawa chemii ogólnej. Jednym z najważniejszych rozdziałów chemii fizyologicznej jest opis ciał białkowatych, które jednak dotychczas nie są zbadane w tak ścisły sposób, jak większość związków węgla, a to z powodu pewnych wyjątkowych własności.

Ciała białkowane wogóle są to koloidy (str. 4), znane zarówno w hidrosolowej, jak i hidrogelowej postaci i przechodzące z jednej do drugiej z nadzwyczajną łatwością. Typem ich może być białko, w stanie czystym zawarte w jajach ptasich, które w stanie świeżym jest hidrosolem płynnym i rozpuszczalnym w wodzie, gdy przez słabe wpływy — zlekka podwyższonej temperatury rozmaitych ciał kwaśnych i obojętnych—



bez zmiany składu chemicznego przechodzi w odmianę hydrogelową galaretowatą i w wodzie nierospuszczalną. Materyja, bardzo do tego białka podobna, znajduje się we wszystkich żyjących komórkach i w swój odmianie hidrosolowej nazywa się żywą protoplazmą.

Ani jeden ze związków, należących do gromady ciał białkowych nie ulatnia się bez zmiany — stąd ich gęstość pary a więc i ciężar cząsteczki są nieznanne; ani jeden z nich nie tworzy określonych związków z jakimiś innymi ciałami — stąd i produkty, od nich wyprowadzone, o wielkości cząsteczki nie powiedzieć nie mogą; ani jedno wreszcie ciało białkowe nie krystalizuje się, a więc nie mamy sposobu przekonania się o jego czystości, jednorodności chemicznej. Pod wpływem czynników chemicznych z wielką łatwością ulegają one przemianom, dążącym do uproszczenia, przyczem powstają całe szeregi mniej złożonych związków najrozmaitszej natury. Z nadzwyczajną łatwością podlegają także szczególnej fermentacji zwaney gnicem, której warunkami są: temperatura w pewnych granicach zawarta, obecność wody i ferment żyjący. Przy gnicu z białka tworzą się ciała amidowej natury, amonijak, kwasy organiczne, dwutlenek węgla i siarkowódór.

Analiza elementarna ciał białkowych prowadzi do liczb, które w przecięciu można przedstawić jak następuje: węgla zawiera się w nich 52—54%, wodoru około 7%, tlenu 21—26%, azotu 13—16%, prócz tego zawierają stale siarkę w ilości 0,9—1,6%. Z tych danych wyprowadzają dla ciał białkowych wogóle wzór  $C_{72}H_{112}N_{18}O_{22}S$ , który jednak zaledwie za przybliżony uważać należy.

Jako oddzielne związki spomiędzy ciał białkowych wyróżniają: Albumin czyli białko z jaj, który przechodzi w hydrogel, czyli ścina się przy ogrzaniu do 72°, a ścięty jest nierospuszczalny w wodzie; przy ogrzewaniu ze słabym kw. siarczanym wydaje kwas asparaginowy, glutaminowy [ $C_5H_7(NH_2)O_4$ ], leucynę, tyrozynę i amonijak. Zupełnie podobne produkty dają i inne ciała białkowe, jakoto: fibryn czyli białko z krwi albo włóknik, ścinające się, gdy krew wypływa na zewnątrz organizmu, kazein czyli białko z mleka, albo sernik, który w stanie ściętym, zmieszany z tłuszczem i niektórymi innymi materyjami,

stanowi twaróg. Te trzy ciała są zarazem przedstawicielami trzech działów, na jakie gromadę ciał białkowych rozdzielić można. Około pierwszego grupują się białko z surowicy krwi i białko roślinne; około drugiego włóknik roślinny, który razem z klejem roślinnym (glutyną), również białkowatym ciałem, znajduje się szczególnie w nasionach; około trzeciego wreszcie sernik roślinny czyli legumin, szczególnie obficie znajdujący się w nasionach roślin strączkowych.

K O N I E C.





# Alfabetyczny spis wyrazów zawartych w tej książce.

## A.

Acetamid . . . . .	361
Aceton dwumetylowy . . . . .	334
Acetylen . . . . .	154, 297
Alanina . . . . .	362
Albumin . . . . .	391
Aldehyd akrylowy . . . . .	331
„ benzoesowy . . . . .	331
„ mrówkowy . . . . .	330
„ octowy . . . . .	330
Aldol . . . . .	332
Alileny . . . . .	298
Alijaże . . . . .	186
Alizaryna . . . . .	324
Alkohol alilowy . . . . .	320
„ benzylowy . . . . .	322
„ etylowy . . . . .	316
Alkohole kwartylowe (butylowe) . . . . .	319
Alkohol metylowy . . . . .	316
Alkohole pentylowe (amilowe). . . . .	320
„ propilowe . . . . .	318
Alkohol sylikononilowy . . . . .	375
„ winilowy . . . . .	320
Ałuny . . . . .	240
Amalgamat amonu . . . . .	207
Amalgamaty . . . . .	186
Amileny . . . . .	297
Amonijak . . . . .	118
- Analiza elementarna . . . . .	277
Anilina . . . . .	357
Antracen . . . . .	307
Antrachinon . . . . .	323
Antracyt . . . . .	151
Antymon . . . . .	266
Antymonowodór . . . . .	266
Arbutyna . . . . .	381
Arsen . . . . .	139
Arsenijak . . . . .	141
Arsenodwumetyl . . . . .	374
Arszenik . . . . .	143
Atom . . . . .	90
Atropina . . . . .	389
Aurypigment . . . . .	145
Azot . . . . .	116
Azotan amonu . . . . .	209
„ barytu . . . . .	215
„ bizmutu . . . . .	268

Azotan ołowiu . . . . .	224
„ paladu . . . . .	273
„ potasu . . . . .	199
„ sodu . . . . .	199
„ srebra . . . . .	235
„ strontu . . . . .	215
Azotek boru . . . . .	149

## B.

Barwniki anilinowe . . . . .	358
Benzamid . . . . .	361
Benzofenon . . . . .	334
Benzol . . . . .	303
Bizmut . . . . .	266
Bor . . . . .	147
Boraks . . . . .	148, 200
Borneol . . . . .	378
Brom . . . . .	35
Bromek etylenu . . . . .	311
„ etylidenu . . . . .	311
„ potasu . . . . .	194
„ srebra . . . . .	230
Bromowodór . . . . .	42
Brucyna . . . . .	389
Budowa węglowodorów . . . . .	283
Bursztyn . . . . .	380
Butan . . . . .	294
Butyleny . . . . .	297

## C.

Celuloza . . . . .	385
Ceroten . . . . .	297
Ceten . . . . .	297
Chinina . . . . .	388
Chinon . . . . .	323
Chlor . . . . .	32
Chloral . . . . .	332
Chloran potasu . . . . .	197
Chlorek amonu . . . . .	209
„ barytu . . . . .	212
„ benzylu . . . . .	312
„ boru . . . . .	148
„ cynku . . . . .	220
„ cyny . . . . .	264
„ etylenu . . . . .	311
„ etylidenu . . . . .	311

Chlorek glinu . . . . .	238
„ magnezu . . . . .	219
„ miedzi . . . . .	228
„ potasu . . . . .	193
„ rtęci . . . . .	230
„ sodu . . . . .	191
„ srebra . . . . .	229
„ wapnia . . . . .	211
„ żelaza . . . . .	254
Chlornik chromu . . . . .	260
„ cyny . . . . .	264
„ miedzi . . . . .	229
„ rtęci . . . . .	231
„ platyny . . . . .	272
„ złota . . . . .	271
„ żelaza . . . . .	253
Chlorobenzol . . . . .	312
Chloroetylen, chlorek winilu . . . . .	311
Chloroetan, chlorek etylu . . . . .	311
Chlorometan, chlorek metylu . . . . .	310
Chloroform . . . . .	310
Chloroplatyniany . . . . .	272
Chloropropany . . . . .	311
Chlorowce . . . . .	38
Chlorowódór . . . . .	40
Cukier mleczny . . . . .	386
„ zwyczajny . . . . .	385
Cyjanek potasu . . . . .	162, 368
Cyjanki rodników alkoholowych . . . . .	369
Cyjanowódór . . . . .	163
Cyna . . . . .	263
Cynchonina . . . . .	388
Cynkoetyl . . . . .	376
Cząsteczka . . . . .	89
Czterochlorometan, czterochlo- rek węgla . . . . .	310
Czteroetylina . . . . .	359
Ciężar właściwy . . . . .	12
Ciepło właściwe atomu . . . . .	178
Czterochlorek krzemu . . . . .	165
Czterotlenek azotu . . . . .	124
„ chloru . . . . .	82
„ osmu . . . . .	273
Czterowartościowość węgla . . . . .	282

**D.**

Dafnina . . . . .	381
Damara . . . . .	380
Dekstroza . . . . .	383
Dekstryna . . . . .	384
Drzewnik . . . . .	385
Dulecyt . . . . .	326
Dwuamidobenzol . . . . .	352
Dwucyan . . . . .	162
Dwuchlorobenzole . . . . .	312
Dwuetylofosforyjak . . . . .	374

Dwumetylijak . . . . .	365
Dwumetylobenzole . . . . .	305
Dwutlenek cyny . . . . .	264
„ krzemu . . . . .	166
„ manganu . . . . .	257
„ siarki . . . . .	101
„ węgla . . . . .	157
„ wodoru . . . . .	75
Dyfuzyja gazów . . . . .	30
Dyjaliza . . . . .	168
Dyjament . . . . .	151
Dysocjacja . . . . .	24
Dystylacja . . . . .	61

**E.**

Erytryt . . . . .	326
Eskulina . . . . .	381
Estry kwasu azotawego . . . . .	352
„ „ siarczanego . . . . .	351
„ „ siarkawego . . . . .	352
„ „ węglanego . . . . .	352
Etan . . . . .	294
Eter dwuetylowy . . . . .	328
„ dwumetylowy . . . . .	328
Eteryfikacja . . . . .	327
Etylen . . . . .	296
Etylobenzol . . . . .	305
Etylofosforyjak . . . . .	374

**F.**

Fenantren . . . . .	307
Fenilijak . . . . .	357
Feniloacetylen . . . . .	306
Feniloetylen . . . . .	306
Fenol . . . . .	321
Fibryn . . . . .	391
Florydżyna . . . . .	381
Fluor . . . . .	37
Fluorek boru . . . . .	148
„ krzemu . . . . .	165
„ wapnia, fluapat . . . . .	211
Fluorokrzemowódór . . . . .	165
Fluorowódór . . . . .	38
Formamid . . . . .	361
Formuła chemiczna . . . . .	20
Fosfor . . . . .	131
Fosforowódór płynny . . . . .	135
„ stały . . . . .	135
Fosforyjak . . . . .	134
Fosforan amonu . . . . .	209
„ sodu . . . . .	200
„ wapnia . . . . .	215
Fraksyna . . . . .	381



**G.**

Gips . . . . .	214
Gliceryna . . . . .	324
Glikol etylenowy . . . . .	322
Glikokol . . . . .	362
Glin . . . . .	236
Grafit . . . . .	151
Grupa amidowa . . . . .	130
„ hidroksylowa, czyli wo-	
dorotlenowa . . . . .	113
Grupa nitrowa . . . . .	129
Guma arabska . . . . .	385
Gumilaka . . . . .	380
Gwajak . . . . .	380

**H.**

Haloidy . . . . .	38
Heksan . . . . .	294
Heptan . . . . .	294
Hidrochinon . . . . .	323
Hidroindgotyna . . . . .	373
Hidroksyljak . . . . .	130, 210
Hipoteza Avogadra . . . . .	89
Homologija, heterologija . . . . .	288

**I, J.**

Indol . . . . .	373
Indgotyna . . . . .	372
Izatyna . . . . .	373
Izologija . . . . .	288
Izomeryja . . . . .	285
Izomeryja położenia . . . . .	302
Izomorfizm . . . . .	176
Jalapina . . . . .	381
Jednorodność . . . . .	2
Jod . . . . .	36
Jodek czteroetyliny . . . . .	358
„ metylu . . . . .	311
„ potasu . . . . .	194
„ srebra . . . . .	230
Jodnik rtęci . . . . .	231
Jodoetan, jodek etylu . . . . .	311
Jodoform . . . . .	311
Jodowodór . . . . .	43

**K.**

Kafeina . . . . .	372
Kakodyl . . . . .	374
Kanfora . . . . .	378
Kantarydyna . . . . .	380
Karbamid . . . . .	370
Karbaminian amonu . . . . .	210, 370
Karbilijaki . . . . .	369
Kazein . . . . .	391

Kobalt . . . . .	258
Kodeina . . . . .	389
Koloidy . . . . .	4
Koniina . . . . .	389
Konwolwulina . . . . .	381
Kopal . . . . .	380
Kresole . . . . .	322
Krystaliczność, krystaloidy . . . . .	4
Krzemiany magnezu . . . . .	221
„ manganu . . . . .	258
„ sodu i potasu . . . . .	204
Krzemometyl . . . . .	375
Krzemoetyl . . . . .	375
Krzem . . . . .	163
Krzemowodór . . . . .	164
Krzepnięcie . . . . .	7
Ksylole . . . . .	305
Kuraryna . . . . .	389
Kwartany . . . . .	294
Kwartyleny . . . . .	297
Kwas akrylowy . . . . .	341
„ amidooctowy . . . . .	362
„ azotawy . . . . .	126
„ azotny . . . . .	126
„ benzoesowy . . . . .	341
„ borny . . . . .	148
„ bromny . . . . .	87
„ bursztynowy . . . . .	345
„ chlorawy . . . . .	85
„ chlorny . . . . .	86
„ cyjanny . . . . .	368
„ cytrynowy . . . . .	350
„ fosforawy . . . . .	157
„ galusowy . . . . .	345
„ jabłkowy . . . . .	348
„ jodny . . . . .	87
„ kakodylowy . . . . .	374
„ kamforowy . . . . .	379
„ karbaminowy . . . . .	370
„ lbiany . . . . .	341
„ masłowy . . . . .	340
„ metaborny . . . . .	148
„ metafosforny . . . . .	158
„ mleczny . . . . .	347
„ moczowy . . . . .	371
„ mrówkowy . . . . .	338
„ nadechlorny . . . . .	86
„ nadjodny . . . . .	87
„ octowy . . . . .	389
„ oksaminowy . . . . .	361
„ ortofosforny . . . . .	138
„ ortokrzemienny . . . . .	167
„ pikrynowy . . . . .	365
„ pirofosforny . . . . .	139
„ pirosiarczany . . . . .	108
„ podazotawy . . . . .	125
„ podbromawy . . . . .	87

Kwas podchlorawy . . . . .	84
„ podfosforawy . . . . .	137
„ podsiarczany . . . . .	108
„ podsiarkawy . . . . .	107
„ propionowy . . . . .	340
„ salicylowy . . . . .	343
„ siarczany . . . . .	103
„ siarkawy . . . . .	108
„ siarkoarsenawy . . . . .	146
„ siarkoarsenny . . . . .	146
„ siarkocyjanny . . . . .	368
„ siarkowęglawy . . . . .	162
„ solny . . . . .	40
„ szczawiowy . . . . .	344
„ tetraborowy . . . . .	148
„ tropaowy . . . . .	389
„ winny . . . . .	348
Kwasy chlorooctowe . . . . .	339
„ wielokrzemienne . . . . .	168

**L, Ł.**

Leucyna . . . . .	362
Łupliwość . . . . .	5

**M.**

Mangan . . . . .	256
Mannit . . . . .	326
Mastyks . . . . .	380
Mączka . . . . .	384
Mentol . . . . .	379
Merkurofenil . . . . .	376
Merkurometyl . . . . .	376
Merkuronaftyl . . . . .	377
Metaaldehid . . . . .	330
Metameryja . . . . .	290
Metan . . . . .	155, 293
Metastyrol . . . . .	306
Metylijak . . . . .	356
Metyloanilina . . . . .	362
Metylobenzol . . . . .	305
Mezytylen . . . . .	305
Miedź . . . . .	225
Mięszanina piorunująca . . . . .	63
Mocznik . . . . .	208, 370
Morfina . . . . .	388
Mrówczan etylu . . . . .	352
Mydła . . . . .	353

**N.**

Nadmanganian potasu . . . . .	257
Nadtlenek (dwutlenek) barytu . . . . .	214
„ ołowiu . . . . .	223

Nadżelazocyjanek potasu . . . . .	367
Naftalin . . . . .	306
Niejednorodność . . . . .	2
Nikiel . . . . .	258
Nikotyna . . . . .	389
Nitrobenzol . . . . .	365
Nitroetan . . . . .	364
Nitrofenole . . . . .	365
Nitrogliceryna . . . . .	130, 352
Nitrometan . . . . .	364
Nitropropany . . . . .	365

**O.**

Oetan etylu . . . . .	352
Odtlenienie . . . . .	31
Oksamid . . . . .	361
Oksyindol . . . . .	373
Oktan . . . . .	294
Opijum . . . . .	388
Osm . . . . .	273
Ozon . . . . .	79

**P.**

Palad . . . . .	272
Papaweryna . . . . .	388
Palenie się . . . . .	55
Paraaldehid . . . . .	331
Parowanie . . . . .	8
Pentany . . . . .	294
Perchloronaftalin . . . . .	313
Piec pudlowy . . . . .	248
„ wielki . . . . .	246
Pierwiastki . . . . .	19
Pięciochlorek antymonu . . . . .	267
Pięciosiarek antymonu . . . . .	267
Pięciotlenek azotu . . . . .	125
„ arsenu . . . . .	144
„ fosforu . . . . .	136
Pięciotlenek jodu . . . . .	83
Pikrotoksyna . . . . .	203, 380
Pirgalina . . . . .	325
Pirokatechina . . . . .	323
Platyna . . . . .	271
Płomień . . . . .	58
Podchloron potasu . . . . .	197
„ sodu . . . . .	197
„ wapnia . . . . .	214
Podsiarczan sodu . . . . .	198
Podstawienie . . . . .	17
Polimeryzacja . . . . .	296
Połączenie . . . . .	17
Półchlorek siarki . . . . .	108
Potasoetyl . . . . .	376
Potaż . . . . .	203



Prawo stałości stosunków . . . . .	49
„ wielokrotności stosunk. . . . .	77
Prażenie . . . . .	143
Propan . . . . .	294
Propenileny . . . . .	298
Propileny . . . . .	297
Przechłodzenie . . . . .	8

**R.**

Realgar . . . . .	145
Rezorcyzna . . . . .	323
Rodanek potasu . . . . .	368
Roskład . . . . .	17
Rospuszczalność . . . . .	66
Rosszerzalność . . . . .	9
Rozanilina . . . . .	358
Rozbiór związków węgla . . . . .	277
Równanie chemiczne . . . . .	20
Równokształtność . . . . .	176
Rtęć . . . . .	225

**S.**

Sandaraka . . . . .	380
Santonina . . . . .	380
Selen . . . . .	114
Siarczan amonu . . . . .	209
„ barytu . . . . .	215
„ chromu i potasu . . . . .	260
„ cynku . . . . .	220
„ glinu . . . . .	240
„ magnezu . . . . .	220
„ miedzi . . . . .	234
„ ołowiu . . . . .	224
„ potasu . . . . .	199
„ sodu . . . . .	198
„ wapnia . . . . .	214
„ żelaza . . . . .	255
Siarka . . . . .	95
Siarek amonu . . . . .	209
„ ołowiu . . . . .	224
„ węgla . . . . .	161
Siarkocyjanek potasu . . . . .	368
Siarkowodor . . . . .	99
Siła katalityczna . . . . .	54
Skraplanie się . . . . .	9
Skrobia . . . . .	384
Sodoetyl . . . . .	376
Sole kwaśne i obojętne . . . . .	112
Solanina . . . . .	389
Sole amonowe . . . . .	206
Spójność . . . . .	3
Srebro . . . . .	226
Status nascendi . . . . .	94
Stosunki objętościowe . . . . .	44
Strychnina . . . . .	389
Styrol . . . . .	306

Symbol chemiczny . . . . .	20
Synteza wody . . . . .	76
Szellak . . . . .	380
Sześciochlorek benzolu . . . . .	312
Sześciochlorobenzol . . . . .	312
Sześciokąt Kekulégo . . . . .	300
Szkło . . . . .	204

**T.**

Tebaina . . . . .	388
Teina . . . . .	372
Telur . . . . .	115
Teobromina . . . . .	372
Terminologija węglowodorów . . . . .	286
Terpeny . . . . .	298
Tijosiarczan sodu . . . . .	198
Tlen . . . . .	52
Tlenki . . . . .	59
Tlenek azotu . . . . .	122
„ chloru . . . . .	82
„ cynku . . . . .	220
„ glinu . . . . .	238
„ magnezu . . . . .	220
„ miedzi . . . . .	233
„ ołowiu . . . . .	223
„ wapnia . . . . .	212
„ węgla . . . . .	156
„ złota . . . . .	271
„ żelaza . . . . .	254
„ żelaza magnetyczny . . . . .	255
Tlennik azotu . . . . .	123
„ chromu . . . . .	260
„ miedzi . . . . .	233
„ rtęci . . . . .	233
„ złota . . . . .	271
„ żelaza . . . . .	254
Tlenochlorek chromu . . . . .	261
„ fosforu . . . . .	135
Tlenosiarek węgla . . . . .	162
Toluol . . . . .	305
Topliwość . . . . .	7
Trójchlorek fosforu . . . . .	155
„ antymonu . . . . .	276
Trójmetylijak . . . . .	356
Trójmetylobenzol . . . . .	305
Trójsiarek antymonu . . . . .	267
Trójtlenek arsenu . . . . .	143
„ azotu . . . . .	124
„ boru . . . . .	148
„ chloru . . . . .	82
„ chromu . . . . .	261
„ fosforu . . . . .	136
„ siarki . . . . .	102
„ żelaza . . . . .	255
Tropina . . . . .	389
Tyrozyzna . . . . .	302

## U.

Ultramaryna . . . . .	240
Utlenienie . . . . .	55

## W.

Wanilina . . . . .	332
Wartościowość . . . . .	95
Ważenie . . . . .	11
Węgiel . . . . .	149
" brunatny . . . . .	151
" kamienny . . . . .	151
Węglan amonu . . . . .	209
" magnezu . . . . .	221
" miedzi . . . . .	235
" ołowiu . . . . .	224
" potasu . . . . .	203
"  " kwaśny . . . . .	204
" sodu . . . . .	200
"  " kwaśny . . . . .	203
" wapnia . . . . .	216
Węglowodory . . . . .	154
Wielokształtność . . . . .	6
Wielosiarek wodoru . . . . .	100
Wietszenie . . . . .	188, 236

Włóknik . . . . .	391
Woda . . . . .	60
" krystalizacyi . . . . .	69
" utleniona . . . . .	75
Wodany . . . . .	70
" glinu . . . . .	238
Wodan chloralu . . . . .	332
" ołowiu . . . . .	224
" potasu . . . . .	196
" sodu . . . . .	196
" wapnia . . . . .	213
Wodór . . . . .	23
Wrzenie . . . . .	8
Współczynnik rozpuszczalności	67
Wzór chemiczny . . . . .	20
" racjonalny . . . . .	113

## Z, Z.

Zastąpienie . . . . .	17
Zjawiska chemiczne . . . . .	14
Zioto . . . . .	270
Znak chemiczny . . . . .	20
Związki . . . . .	19
Żelazo . . . . .	242
Żelazocyjanek potasu . . . . .	118

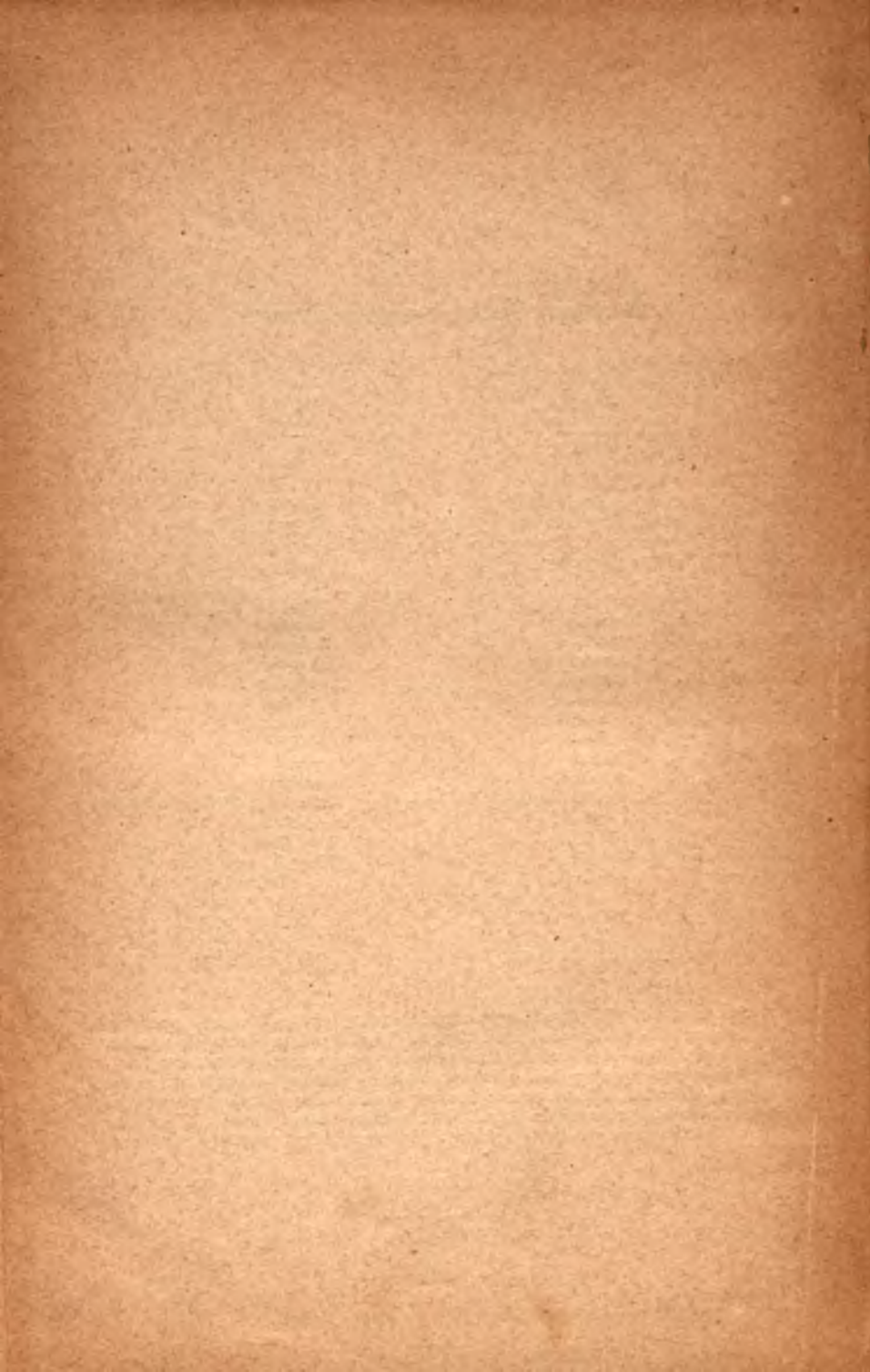




## Dostrzeżone omyłki druku.

<i>Str.</i>	<i>wiersz</i>	<i>zamiast:</i>	<i>powinno być:</i>
5	1	od dołu pla	dla
7	18	„ góry 230°	320°
26	2	„ dołu zapachu	smaku
15	wzór	$\begin{array}{c} \text{H} \\ 5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{I} \end{array}$
69	16	„ dołu odległe	podległe
71	1	„ góry rozkłada się	składa się
75	11	„ dołu po HX powinien być zamknięty nawias	
80	3	„ góry musimy	musimy
89	14	„ dołu więc	bez
98	7	„ „ okazują	okazuje
105	1	„ „ azofan	azotan
111	11	„ „ łańtuch	łańcuch
143	1	„ „ arseniowy	arseniony
179	13	„ „ związek	związki
197	15	„ „ potaus	potasu
212	9	„ „ nepalonem	palonem
228	9	„ „ góry +1040°	1040°
„	15	„ „ iedźm	miedz
„	18	„ „ miedzi	miedzi
229	9	„ „ $2\text{CuSO}_4 + 4\text{KJ} + \text{Cu}_2\text{J}_2 + \text{J} + 2\text{K}_2\text{SO}_4$	$2\text{CuSO}_4 + 4\text{KJ} = \text{Cu}_2\text{J}_2 + \text{J} + 2\text{K}_2\text{SO}_4$
253	23	„ „ $\text{Fe Cl}_4$	$\text{Fe}_2 \text{Cl}_4$
256	9	„ dołu $\text{Mn}_2 \text{O}_5$	$\text{Mn}_2 \text{O}_6$ czyli $\text{Mn O}_3$
302	wzór	$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{C}-(\text{CH}_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} \quad \quad \text{CH} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{CH}_3\text{HC} - \text{CH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{C}-(\text{CH}_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} \quad \quad \text{CH} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ (\text{CH}_3)\text{C} - \text{CH} \end{array}$

*Sprostowanie.* W chwili rozpoczęcia druku tej książki nie były jeszcze ogłoszone doświadczenia prof. Zygm. Wróblewskiego nad skraplaniem wodoru, a skutkiem tego podałem na stronie 31 ciśnienie i temperaturę, przy jakich wodór ma się skraplać, oraz wzmiankę o jego fizycznych własnościach według prac Picteta. Dopiero pod koniec druku mego dziełka ukazały się w Sprawozdaniach francuskiej Akad. Um. wyniki badań prof. Wr., które w innym świetle przedstawiają tę sprawę, gdy same badania zostaną ukończone.














Biblioteka im. Hieronima  
Lopacińskiego w Lublinie

 323936



1000004270