

Rozdzielenie związków organicznych jednych od drugich za pomocą częściowego rozpuszczenia, krystalizacji, strącenia, przekroplenia lub nasycenia. Cechy związków chemicznie czystych. Rozbiór pierwiastkowy. Oznaczenie węgla i wodoru. Oznaczenie azotu. Bezpośrednie oznaczenie tlenu. Metody służące do oznaczenia ciężaru właściwego pary. Obliczenie rozbioru i wyprowadzenie formuły.

**C**hemia analityczna podaje środki zbadania składu jakiejkolwiek mieszaniny ciał mineralnych. Środki te są proste, pewne i zawsze prowadzące do celu. Przez użycie najprzód tak zwanych odczynników ogólnych, rozdzielamy związki pierwiastków mineralnych na grupy, stosownie do tego, czy przez odczynniki te zostają strącone z danych roztworów lub nie. Następnie w każdej grupie używamy tak zwanych odczynników charakterystycznych, które przez zabarwienie lub osad, przez zachowanie i własności tego osadu, dają nam poznać z jakim ciałem mamy do czynienia. Nakoniec po dokonaniem rozpoznaniu ciał w skład danej mieszaniny wchodzących, oddzielamy je jedne od drugich, w postaci związków nierozpuszczalnych w stosownych roztworach.

Dla biegłego więc analityka rozpoznanie i rozdzielenie części składowych w jakiejkolwiek bądź, najzawikłańszej choćby mieszaninie ciał mineralnych, jest tylko kwestyą czasu i pracy. Inaczej się ma rzecz ze związkami organicznymi. Związki te chociaż bardzo liczne, składają się po największej części z kilku, zawsze tych samych pierwiastków. Związki te okazują często nadzwyczajne między sobą podobieństwo i stopniową tylko zmianę własności. Ilość więc charakterystycznych odczynników dla związków organicznych z natury rzeczy jest bardzo szczupłą. Nadto związki organiczne przy działaniu cokolwiek silniejszych czynników, zwykle z łatwością się rozkładają, a z produktów rozkładu już żadnego sądu o pierwotnych związkach wydać nie można. Dla tego niemasz dotąd jeszcze właściwej chemii analitycznej dla związków organicznych. Rozpoznanie i rozdzielenie pojedynczych części składowych danej mieszaniny jest często trudne, czasem nawet nie możliwe. W bardzo wielkiej jednak liczbie przypadków, skoro tylko ilość danego materiału jest dosta-



teczną, związki organiczne dają się rozdzielić od siebie za pomocą środków ogólnych, które teraz wymienimy i wkrótce opiszemy.

Przedewszystkiém rozdziela się za pomocą przekroplenia ciała lotne od nielotnych, i bada każde z osobna.

Ciała nielotne poddaje się działaniu rozczynników obojętnych, jak woda, alkohol, eter, siarczyk węgla, benzol i chloroform, w porządku tu przytoczonym lub odwrotnym. Rozczynniki te nie działają chemicznie na daną mieszaninę, a rozdzielają często pojedyncze części składowe, rozpuszczając jedne, pozostawiając drugie. Części rozpuszczone w pojedynczych rozczynnikach, mogą się składać z różnych jeszcze ciał. Dla ich rozdzielenia można je poddać działaniu następujących z porządku rozczynników. Jeżeli naprzykład wytrawiliśmy pierwotną mieszaninę wodą a następnie alkoholem, to dla rozdzielenia ciał rozpuszczonych w wodzie, możemy roztwór odparować do suchości i pozostałość wytrawiać alkoholem, eterem i t. d.; dla rozdzielenia zaś ciał rozpuszczonych w alkoholu, potrzebujemy już tylko to co po odparowaniu roztworu alkoholowego pozostanie, wytrawić eterem, siarczykiem węgla i t. d.; wytrawianie wodą byłoby tu zbyt bezużyteczne, gdyż część rozpuszczona w alkoholu jest pozostałością po wytrawieniu pierwotnej mieszaniny wodą, jest zatem w wodzie nierozpuszczalna. To samo stosuje się i do dalszych rozczynników.

Ciała bogate w tlen a ubogie w węgiel i wodór, są zwykle łatwo rozpuszczalne w wodzie; ciała ubogie w tlen lub nie zawierające tlenu, są łatwo rozpuszczalne w eterze; ciała w pośrodku stojące, zwykle rozpuszczają się w alkoholu. Te trzy rozczynniki są najważniejsze. Następujące z wyżej podanych, to jest siarczyk węgla, benzol i chloroform, najczęściej rozpuszczają te same ciała, które są rozpuszczalne w eterze; użycie ich dla tego tylko bywa dogodne, że niektóre związki łatwiej w którym z nich niż w eterze są rozpuszczalne.

Oprócz rozczynników wymienionych używa się rozcieńczonych kwasów, jeżeli idzie o rozpuszczenie zasad organicznych, a rozcieńczonych alkaliów, jeżeli idzie o rozpuszczenie kwasów organicznych. Użycie kwasów i alkaliów stężonych jest niewłaściwe, gdyż spowodować może rozkład zasad i kwasów organicznych.

Jeżeli działanie rozczynników nie doprowadziło do otrzymania odrębnych związków chemicznych, których czystość po cechach poniżej podanych ocenić można; wówczas trzeba zastosować metodę częściowego rozpuszczenia, częściowej krystalizacji lub częściowego strącenia.



Częściowe rozpuszczenie polega na kilkokrotném użyciu ilości rozczynnika wystarczających do rozpuszczenia tylko pewnej części danych ciał stałych. Tym sposobem części składowe łatwiej rozpuszczalne w zupełności przechodzą w roztwory, a trudniej rozpuszczalne w części tylko zostaną rozpuszczone, w części zaś pozostaną nienaruszone.

Przykład wyjaśni to dokładniej.

Przypuśćmy, że mamy mieszaninę dwóch ciał *A* i *B* w równych częściach, w stu gramach mieszaniny pięćdziesiąt gramów ciała *A* i pięćdziesiąt ciała *B*. Ciało *A* jest rozpuszczalne w dwóch, a ciało *B* dopiero w czterech częściach wody. Na mieszaninę tę nalewamy 20 gramów wody; rozpuści ona 10 gramów ciała *A* i 5 gramów ciała *B*. Po pięciu nalaniach będziemy mieli rozpuszczonych 50 gramów ciała *A*, to jest całą jego ilość, a tylko 25 gramów ciała *B*. Pozostanie nam 25 gramów ciała *B* w stanie zupełnej czystości. Roztwory otrzymane, po odparowaniu do suchości, dają nam mieszaninę zawierającą dwa ciała *A* i *B* w stosunku 50 gramów na 25 gramów. Przez dziesięciokrotne nalanie dziesięciu gramów wody, możemy znowu otrzymać 12,5 grama ciała *B* w stanie czystości.

Jeżeli ciała *A* i *B* są ciałami krystalizującymi, rozdzielić je można ostatecznie przez częściową krystalizację. Przy powolném parowaniu roztworu najprzód osadzać się będą kryształy ciała trudniej rozpuszczalnego. Po kilkakrotném oddzieleniu kryształów od cieczy, przychodzi się wreszcie do punktu, w którym osadzać się zaczynają kryształy odmiennego kształtu, kryształy ciała łatwiej rozpuszczalnego.

Jeżeli dane ciała, o których rozdzielenie chodzi, mogą być przeprowadzone w związki nierozpuszczalne, wówczas do rozdzielenia ich zastosować można metodę częściowego strącenia. Do strącenia kwasów używa się zwykle zasad, do strącenia zasad używa się kwasów, do strącenia zaś ciał obojętnych użyć można często octanu ołowiu zasadowego. Przez użycie ilości niedostatecznej czynnika strącającego, otrzymuje się osad zawierający głównie związek, mający większe do tego czynnika powinowactwo. Osad otrzymany rozkłada się, rozpuszcza na nowo i strąca jeszcze raz za pomocą niedostatecznej ilości czynnika strącającego. Tym sposobem po kilkokrotném powtórzeniu tej czynności, musi się w końcu otrzymać w osadzie tylko to ciało, które największe ma powinowactwo do czynnika strącającego, lub daje z nim związek najtrudniej rozpuszczalny. Z dalszemi częściami roztworu postępuje się w ten sam sposób.

Na zasadzie częściowego strącenia soli kwasu margarowego przez sole ołowiu, wykazał *Heintz* że kwas ten nie jest związkiem chemicznym odrębnym, ale mieszaniną kwasu palmitowego i stearowego. Osady z początku powstające



mają skład inny od tych, jakie otrzymują się w końcu. Pierwsze zawierają więcej stearanu, ostatnie więcej palmitanu ołowiu. Zupełne jednak rozdzielanie wymaga powtórzenia strącenia częściowego przynajmniej czterdzieści razy.

Dla rozdzielania od siebie ciał lotnych, używa się najczęściej metody częściowego przekroplenia. Metoda ta polega na dwóch zasadach: 1<sup>o</sup> Że ciecze lotniejsze przechodzą w daną temperaturze w większej ilości niż ciecze mniej lotne, w tém większej, im większa jest różnica między punktami wrzenia tych cieczy. 2<sup>o</sup> Że związki lotne chemicznie czyste, mają punkt wrzenia stały. Przekroplenie częściowe wykonać należy w ten sposób, aby ciecz ciągle była w lekkim wrzeniu. Termometr w retorcie umieszczony wskazuje temperaturę. Od czasu do czasu zmienia się odbieralnik, zbierając części takie, które w mniej więcej zbliżonych granicach temperatury przechodzą. Poddając te części na nowo częściowemu przekropleniu, przychodzi się wreszcie do cieczy okazujących stały punkt wrzenia, będących więc prawdopodobnie odrębnymi związkami chemicznymi.

Do częściowego przekroplenia nie wielkich ilości cieczy, używa się często przyrządu, który wyjaśnia następująca figura:

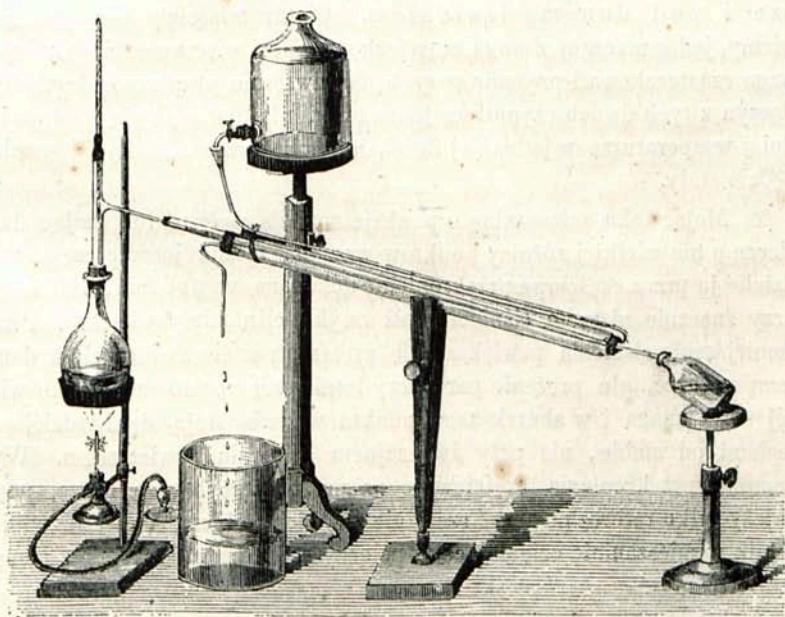


Fig. 1.

Pary ulatniającej się cieczy przechodzić muszą przez rurkę szklaną prostopadle do góry poprowadzoną. W rurce tej mniej lotne części



skraplają się i spływają napowrót do kolbki. Termometr, którego kulka umieszczona jest cokolwiek niżej miejsca przylutowania rurki bocznej, wskazuje dokładnie punkt wrzenia cieczy przechodzącej do odbieralnika.

Rozdzielenie dwóch cieczy przez częściowe przekroplenie udaje się tylko wtedy dobrze, gdy różnica między ich punktami wrzenia jest przynajmniej 30 do 40°. Zdarzają się jednak wypadki, gdzie pomimo tak znacznej różnicy, mieszanina dwóch cieczy różnych posiada przy pewnym ich stosunku punkt wrzenia stały.

Spostrzeżenia *Berthelota* i *Wanklyna* najdowodniej o tём przekonywają. Tak na przykład, mieszanina 91 części siarczku węgla i dziewięciu części alkoholu nie daje się rozdzielić przez częściowe przekroplenie, chociaż punkt wrzenia siarczku węgla jest 48°, a punkt wrzenia alkoholu 78°, i chociaż te dwie ciecze nie wywierają na siebie żadnego przyciągania. Fakta tego rodzaju łatwo zrozumieć, jeżeli się pojmuje prawa, jakim podlega ulatnianie się ciał. Ilość cieczy przechodzącej w pewnej temperaturze, zależną jest od iloczynu z ciężaru właściwego jęj pary i z prężenia tęj pary w danęj temperaturze i pod daném ciśnieniem. Ciężar właściwy pary jest, jak wiemy, jednoznaczny z wagą cząsteczkową. Dwa więc związki, w których waga cząsteczkowa i prężenie pary będą odwrotnie proporcjonalne, czyli iloczyn z tych dwóch czynników jednakowy, ulatniać się będą w odpowiedniej temperaturze w jednakiej ilości, a punkt wrzenia takiej mieszaniny będzie stały.

Mając taką mieszaninę o punkcie wrzenia stałym, lub mając dwie ciecze o nie wielkiej różnicy punktów wrzenia, można jeszcze często rozdzielić je przez częściowe przekroplenie dokonane w próżni, lub raczej przy znacznie niższém ciśnieniu, niż zwykle ciśnienie powietrzne. Przez zmniejszenie ciśnienia powiększa się prężenie par cieczy lotnych w danęj temperaturze, ale prężenie par cieczy lotniejszej stosunkowo daleko więcej się wzmacnia i w skutek tego punkta wrzenia stają się bardziej odległemi od siebie, niż przy zwyczajném ciśnieniu powietrzném. Wykonanie przekroplenia częściowego w próżni jest bardzo łatwe, gdyż należy tylko retortę połączyć szczelnie z odbieralnikiem, umieścić odbieralnik w mieszaninie oziębiającej i połączyć go również szczelnie z pompą powietrzną.

Jeżeli ciecze lotne są kwasami lub zasadami, można użyć do ich rozdzielenia częściowego nasycenia. Jeżeli na przykład do mieszaniny dwóch kwasów lotnych dodamy pewną ilość potażu, nie wystarczającą do ich zupełnego zobojętnienia, to ilość ta albo będzie większą



albo mniejszą od ilości potrzebnej do nasycenia jednego z nich mającego większe powinowactwo do potażu. Jeżeli będzie większą i poddamy ciecz przekropleniu, to przejdzie tylko sam czysty kwas mniejsze powinowactwo do potażu mający, pozostałość będzie złożoną z soli obu kwasów;— jeżeli ilość dodanego potażu będzie mniejszą od ilości potrzebnej do nasycenia kwasu mocniejszego, to przy przekropleniu przejdzie mieszanina obu kwasów, ale pozostałość złożoną będzie z czystej soli kwasu mocniejszego, z której sam kwas łatwo wydzielić można.

Rozumie się samo przez się, że metoda częściowego strącenia może być zastosowaną do ciał lotnych z tym samym skutkiem jak do ciał nielotnych.

Ciało wydzielone za pomocą jednej z metod dopiero co opisanych, uważane być może za czysty i odrębny związek chemiczny, jeżeli posiada następujące cechy:

1<sup>o</sup> Powinno mieć postać krystaliczną jednostajną, jeżeli jest krystaliczne.

2<sup>o</sup> Powinno mieć punkt wrzenia stały, pod każdym ciśnieniem, jeżeli jest lotne.

3<sup>o</sup> Powinno mieć punkt topliwości stały, jeżeli jest topliwe.

4<sup>o</sup> Powinno się rozpuszczać bez pozostałości w rozczynniku, w którym jest rozpuszczalne, przy użyciu dostatecznej ilości rozczynnika.

5<sup>o</sup> Powinno przy częściowym rozpuszczeniu dawać roztwory zawierające jednakową ilość jego na wagę w stosunku do użytego rozczynnika (roztwory nasycone w jednakowej temperaturze).

Otrzymane z pojedynczych roztworów przez odparowanie pozostałości powinny mieć jedne i te same własności i jednakowy skład.

6<sup>o</sup> Powinno przy częściowym strąceniu dawać osady mające własności i skład jednakowy.

Po otrzymaniu ciała przedstawiającego cechy czystości chemicznej, często można je poznać po własnościach fizycznych, po zachowaniu się jego w wyższej temperaturze i po objawach okazujących się przy działaniu nań zwykle używanych czynników mianowicie utleniających, redukcyjnych, odbierających wodę i t. p. Równie jednak często, chociaż ciało podlegające badaniu nie jest związkiem nowym i nieznanym, dane te nie wystarczają i trzeba się uciec do ostatniego jeszcze środka, to jest do oznaczenia jakości i stosunkowej ilości pierwiastków w skład tego ciała wchodzących. Dochodzenie to znane jest pod nazwą rozbioru pierwiastkowego ciał organicznych (*Analyse élémentaire, Elementaranalyse*).



Oznaczenie węgla i wodoru w związkach organicznych polega na spaleniu tych związków, to jest na przeprowadzeniu ich węgla w kwas węglany, ich wodoru w wodę. Jeżeli spalenie to, czyli utlenienie wykonaném zostaje w przyrządach zapobiegających wszelkiej utracie utworzonych produktów; jeżeli następnie produkta te (kwas węglany i woda) mogą być zważone: w takim razie dane są wszelkie warunki do obliczenia ilości węgla i wodoru w ciele utlenieniu poddaném. Jako czynnika utleniającego, używa się zwykle albo tlenniku miedzi albo chromianu ołowiu, które w wyższej temperaturze oddają związkom organicznym tlen do ich spalania potrzebny; tlenik miedzi redukuje się przytęni na tlenek miedzi lub miedź metaliczną, a chromian ołowiu redukuje się na tlenik chromu i tlenek ołowiu lub ołów metaliczny. Dla zważenia utworzonej przez spalenie związku organicznego wody, chwytą się ją za pomocą chlorku wapnia, a kwas węglany za pomocą potażu gryzącego. Jeżeli chlorek wapnia i roztwór potażu gryzącego zostały poprzednio zważone wraz z naczyniami, w których są zawarte, to przybytek na wadze naczynia z chlorkiem wapnia daje ilość utworzonej wody, a przybytek na wadze naczynia z potażem gryzącym ilość kwasu węglanego. Z ilości wody i kwasu węglanego, oblicza się ilość wodoru i węgla. Reszta niedostająca do wagi całej ilości ciała użytego do rozbioru przedstawia ilość tlenu, w tym wypadku, jeżeli dane ciało składa się tylko z tych trzech pierwiastków. Ponieważ jednak tym sposobem tlen oznaczony zostaje tylko przez stratę na wadze, należy więc przedewszystkiém przekonać się, czy dane ciało nie zawiera oprócz węgla, wodoru i tlenu, jeszcze i innych pierwiastków. Najczęściej napotkać można azot, czasem siarkę, fosfor, haloidy lub inne pierwiastki.

Bytność większej ilości azotu w związkach organicznych zdradza się często przez samą woń, jaką związki takie przy spaleniu wydają; woń tego rodzaju jak ta, która czuć się daje przy paleniu włosów, piór lub rogu. Poznać można obecność małych nawet ilości azotu po tém, że związki azot zawierające wydają amoniak przy ogrzewaniu ich na sucho z alkaliami, najlepiej z mieszaniną sody gryzącej i wapna. Najczulszą jednak do wykrycia małych ilości azotu jest próba podana przez *Lassaigne'a*. Ogrzewa się wysuszoną materią organiczną w suchej probówce z kawałkiem sodu lub potasu metalicznego. W razie obecności azotu tworzy się za współdziałaniem węgla cyanek alkaliczny. Najmniejsze ilości cyanku wykryte być mogą przez rozpuszczenie w wodzie, dodanie chlorku i chlorniku żelaza, i zaostrenie kwasem solnym. Tworzy się osad błękitny, pochodzący od żelazocyanku żelaza, zwanego błękitem pruskim.

Skoro bytność azotu wykryta została, ilość jego oznaczoną być musi w osobnej operacyi, jak to niżej podamy.



Obecności (i ilości) siarki i fosforu w związkach organicznych dochodzi się przez żarzenie ich z mieszaniną saletranu i węglanu sody. Tworzy się przez to siarczan i fosforan sody. Masę stopioną lub na wpół stopioną rozpuszcza się w wodzie i strąca siarczan i fosforan utworzony za pomocą chlorku barytu. Osad nalewa się kwasem solnym, który rozpuszcza fosforan barytu, a siarczan pozostawia nienaruszony.

Haloidy w związkach organicznych zawarte, oznaczają się przez żarzenie z mieszaniną sody gryzącej i wapna. Utworzone haloidki sodu rozpuszcza się w kwasie azotnym i strąca azotanem srebra.

Inne pierwiastki pozostają zwykle po spaleniu związków organicznych w postaci popiołów i w tych popiołach mogą być zwyczajnymi metodami analitycznymi dochodzone.

Utlenienie związków organicznych stałych dla oznaczenia w nich węgla i wodoru, wykonywa się w rurkach szklanych, trudno topliwych, w sposób następujący:

Ciało mające być poddanem rozbiorowi, dokładnie sproszkowane i wysuszone, wprowadza się do małej zupełnie suchej probówki, którą zatyka się gładkim wysuszonym koreczkiem. Oznacza się wagę probówki wraz z zawartem w niej ciałem. Rurkę w której ma być dokonane utlenienie, zwaną powszechnie *rurką spalania*, pozbawia się wilgoci przez ogrzewanie i przeciąganie powietrza za pomocą cienkiej rurki szklanej. Rurka spalania powinna mieć około 50 centymetrów długości, 12—14 milimetrów otworu, i mniej więcej 2 milimetry grubości ścian; jeden jej koniec powinien być zatopiony i do góry wyciągnięty, jak to wskazuje fig. 2.



Fig. 2.

Do suchej rurki spalania wprowadza się świeżo wyżarzony, jeszcze ciepły tlenik miedzi, tak ażeby utworzył warstwę kilkunastu centymetrów. Z probówki zawierającej ciało dane, wysypuje się go od 0,350 do 0,600 gramma na znajdujący się w rurce tlenik miedzi, i probówkę waży drugi raz dla dokładnego oznaczenia ilości użytego ciała. Następnie wprowadza się znowu warstwę tleniku miedzi równą poprzedniej i miesza wszystko za pomocą czystego drutu miedzianego, który na przodzie jest spiralnie skręcony. Po kilku minutach zmieszanie jest dokładne, i ciało dane znajduje się rozdzielone w środku warstwy tleniku miedzi. Na-



pełnioną rurkę uderza się kilka razy o brzeg stołu, aby u wierzchu jej, jak to widać na figurze, utworzyło się przejście dla gazów ze spalania powstać mających i tak przygotowaną łączy się za pomocą suchego korka z przyrządami mającemi służyć do pochłonięcia wody i kwasu węglanego.



Fig. 3.

Do chwytania wody służy rurka z chlorkiem wapnia kształtu jak fig. 3; do chwytania kwasu węglanego przyrząd znany

pod nazwą *przyrządu kulkowego Liebiga*, zawierający ług potażu gryzącego, o ciężarze właściwym 1,25—1,30 (fig. 4).

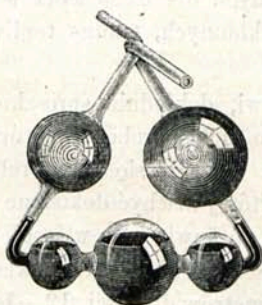


Fig. 4.

Rurka z chlorkiem wapnia połączoną jest z przyrządem kulkowym za pomocą kauczukowego spojenia. Rurkę spalania umieszcza się w piecu z blachy żelaznej, mającym na podobieństwo rusztu co pół cala wycięcia w dnie dla utrzymania ciągu. Cały przyrząd ma wówczas postać taką, jak ją widzimy na fig. 5.

Piec napelnia się rozżarzonymi węglami, najprzód od przodu rurki gdzie jest czysty tlenik miedzi; następnie od tyłu postępując ku przodo

wi stopniowo i powoli, aby nie nazbyt wielka naraz wywiązywała się ilość gazów. Kiedy po rozżarzeniu rurki spalania w całej jej rozciągłości, już żadne bańki gazu nie przechodzą przez przyrząd potażowy, rozbiór

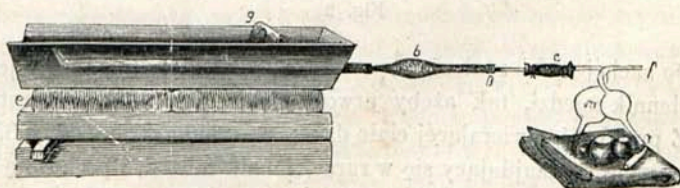


Fig. 5.

a rurka spalania. — b rurka z chlorkiem wapnia. — c spojenie kauczukowe. — g zastłonka do ochrony nie obłożonych węglami części rurki od wpływu ciepła promienistego. — m przyrząd kulkowy.



jest na ukończeniu. Należy tylko zatopiony koniec rurki spalania ułamać, przypasować tam rurkę z chlorkiem wapnia i ostrożnie przeciągnąć ustami (lub za pomocą aspiratora) przy przyrządzie potażowym trochę suchego powietrza, dla wypędzenia z rurki spalania reszty pary wodnej i kwasu węglanego. Nakoniec wyjmuje się rurkę z chlorkiem wapnia i przyrząd potażowy, waży je, a przybytek na wadze daje ilość utworzonej wody i utworzonego kwasu węglanego.

Przy zastosowaniu metody dopiero co opisaną, do oznaczenia węgla i wodoru w ciałach trudno palnych, lub w węgiel bardzo bogatych, jak np. niektóre ciała żywicowate, węgle kamienne i t. p., często się zdarza, że w rurce spalania pozostają cząstki węgla przez tlennik miedzi nie spalone. W takich razach można użyć chromianu ołowiu zamiast tlenniku miedzi. Chromian ołowiu działa energiczniej, z powodu, że w wysokiej temperaturze się topi i tym sposobem przyjąć musi w zetknięcie z wydzielonemi cząstkami węgla. Można także użyć zamiast czystego tlenniku miedzi, mieszaniny tlenniku miedzi i nadchloranu potażu. Nadchloran potażu wywiewa w wyższej temperaturze tlen, który sprowadza spalanie wydzielonego węgla. Wywiewanie tlenu z nadchloranu potażu jest daleko spokojniejsze, niż z używanego dawniej w tym celu chloranu potażu. Właściwszem wszakże od wszystkich tych środków jest dokonanie spalania za pomocą tlenniku miedzi w strumieniu tlenu. Ten rodzaj rozbioru wydoskonalony przez *Dumasa*, *Stasa*, *Erdmanna*, *Marchanda*, przez *Wöhlera*, *Hessa* i innych, coraz bardziej wchodzi w użycie i przedstawia takie dogodności, że do spalania wszelkiego rodzaju ciał organicznych bywa zastosowywany.

Ażeby wykonać spalanie w strumieniu tlenu, trzeba zamiast rurki zatopionej użyć rurkę w obu końcach otwartą, przynajmniej 60 centymetrów długości mającą. Rurkę tę wypełnia się w  $\frac{2}{3}$  częściach ziarnistym tlennikiem miedzi. W tylny koniec rurki (odpowiadający końcowi zatopionemu przy rurce zwyczajnej) wprowadza się dane ciało w małym czółenku platynowym, i łączy ten koniec rurki z dwoma gazometrami, z których jeden zawiera tlen, a drugi powietrze. Między temi gazometrami a rurką, umieszczone są przyrządy służące do osuszenia przepuszczonego tlenu i powietrza, i do pozbawienia tych gazów kwasu węglanego, który zawsze w pewnej ilości im towarzyszy. Całe urządzenie wyjaśnia fig. 6.

Rurka spalania leży, jak to okazuje figura, w piecyku blaszanym, który ma pod spodem liczne płomyki gazowe. Ogrzewanie na gazie jest wygodniejsze i czystsze, jak ogrzewanie węglami.



Samo spalanie wykonywa się w sposób następujący. Zanim jeszcze ciało do rozbioru przeznaczone do rurki wprowadzonem zostanie, ogrzewa się całą rurkę i przepuszcza suche powietrze z gazometru. Tym sposo-

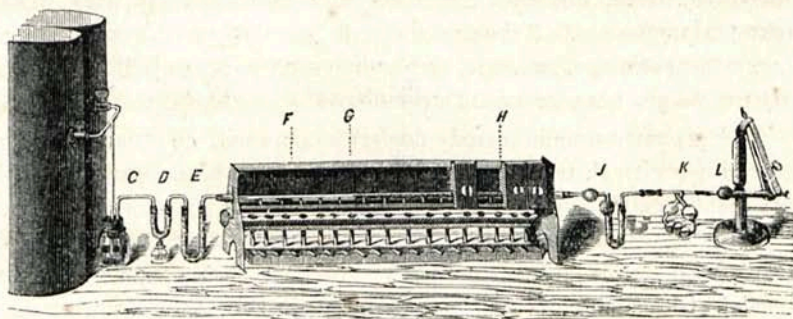


Fig. 6.

- A. Gazometr z tlenem.
- B. Gazometr z powietrzem.
- C. Naczynie z kwasem siarczanym stężonym dla osuszenia powietrza i tlenu.
- D. Rurka z chlorkiem wapnia w tym samym celu.
- E. Rurka z wodoranem potażu, lub z mieszaniną sody gryzącej i wapna dla oczyszczenia tlenu i powietrza od kwasu węglanego.
- F. Czółenko platynowe z ciałem poddanem rozbirowi.
- GH. Tlennik miedzi.
- I. Rurka z chlorkiem wapnia dla chwywania wody ze spalania utworzonój.
- K. Przyrząd kulkowy z ługiem potażu dla chwywania kwasu węglanego ze spalania utworzonego.
- L. Rurka z wodoranem potażu w tym samym celu co przyrząd poprzedni.

bem tak tlennik miedzi jak i sama rurka pozbawione zostają wilgoci. Następnie wprowadza się czółenko platynowe z ciałem, którego węgiel i wodór ma być oznaczony, i ogrzewa tlennik miedzi do czerwoności. Później rozpoczyna się przepuszczanie powietrza powolnym strumieniem, i przystępuje do ogrzewania rurki od końca, w którym znajduje się czółenko. Tworzące się z rozkładu danego ciała produkta destylacyi suchej, porywane przez strumień powietrza, przechodzą przez rozżarzony tlennik miedzi i zostają spalone. W czółenku pozostaje nadmiarowy węgiel użytego związku. Dla spalania tego węgla, wstrzymuje się przepuszczanie powietrza i przepuszcza tlen. Strumień tlenu powinien być przepuszczany dopóty, dopóki cała ilość tlenu miedzi i miedzi metalicznój przez redukcją tlenniku utworzona, nie zostanie na nowo zamieniona na tlennik miedzi. Wtedy jeszcze raz przepuszcza się powietrze, aby naczynia które mają być ważone, były napelnione powietrzem a nie tlenem, i po ozię-



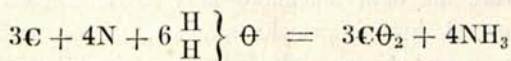
bieniu waży się rurkę z chlorkiem wapnia, przyrząd potażowy i rurkę z wodanem potażu. Cała operacja trwa tak jak spalenie w rurce zatopionój, mniej więcej  $\frac{3}{4}$  godziny; strumień powietrza i tlenu powinien być tak prowadzony, aby nie więcej jak dwa pęcherzyki gazu na sekundę, przez przyrząd kulkowy przechodziły.

Spalenie w strumieniu tlenu przedstawia tę nadzwyczajną dogodność, że po ukończeniu rozbioru cały aparat jest znowu w tym samym stanie, w jakim go mieć należy, dla rozpoczęcia nowego oznaczenia. Dla tego też można wykonać kilka lub więcej rozbiorów jeden po drugim bez wielkiego zachodu.

Przy oznaczaniu węgla i wodoru za pomocą dopiero co podanych metod, trzeba zawsze mieć na uwadze, czy dane ciało nie zawiera azotu; przy spaleniu bowiem materji azotowych z tlennikiem miedzi, tworzy się pewna ilość dwutlenku azotu, który w zetknięciu z powietrzem i z potażem przechodzi w kwas azotawy, zostaje pochłoniętym przez ług potażu i czyni niedokładnem oznaczenie kwasu węglanego. Dla uniknienia tego błędu, należy wziąć rurkę spalania o kilkanaście centymetrów dłuższą, umieścić na przodzie jęj kilkocalową warstwę czystych opilków miedzianych i utrzymywać opilki te w ciągłym rozżarzeniu. Miedź metaliczna redukuje dwutlenek azotu i kwas azotawy na azot, którego już ług potażowy nie pochłania.

Do oznaczenia ilości azotu w ciałach organicznych, trzy są głównie w użyciu metody: jedna znana pod nazwą metody *Varentrappe* i *Willa*, druga pod nazwą metody *Dumas'a*, trzecia pod nazwą metody stosunkowej *Liebiga*.

Metoda *Varentrappe* i *Willa* polega na przeprowadzeniu azotu danego ciała w amoniak i oznaczeniu ilości utworzonego amoniaku. Ciała organiczne azotowe rozkładają się przy żarzeniu ich z wodanami alkaliów w ten sposób, że węgiel łączy się z tlenem wody tych wodanów na kwas węglany, a azot z wodorem téjże wody, będącym *in statu nascendi*, na amoniak:



Ponieważ ilość węgla w dotychczas znanych związkach organicznych, jest w stosunku do azotu zawsze większą, od wymaganej przez dopiero co podane równanie: przeto zawsze dostateczna ilość wody zostaje rozłożoną i dostateczna ilość wodoru do przeprowadzenia azotu w amoniak, wywiązaną. Utworzony kwas węglany pozostaje w połączeniu z alkaliami, a amoniak uchodzi w stanie wolnym.



Metoda *Varentrapa* i *Willa* wykonywa się w sposób następujący. W zwykłej rurce spalania u jednego końca zatopionej, umieszcza się ciało organiczne pomieszanę dokładnie z znaczną ilością *sodowapna* (*Natronkalk*, *Chaux sodée*), mieszaniny 2 części wapna palonego i 1 części wodoru sody. Rurkę spalania łączy się za pomocą korka z przyrządem kulkowym zawierającym kwas solny i prowadzi ogrzewanie tak, jak przy oznaczeniu węgla i wodoru (fig. 7).

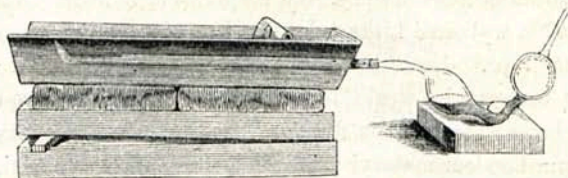


Fig. 7.

Cała ilość azotu zostaje zamienioną na amoniak, który pochłoniętym zostaje przez kwas solny. Ilość utworzonego w przyrządzie kulkowym salmiaku, może być oznaczoną w rozmaity sposób. Można dodać roztworu chlorniku platyny, odparować do suchości, nalać mieszaninę alkoholu i eteru, a pozostający i wymyty tą mieszaniną chloroplatynian amonu ( $\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_4\text{NCl}$ ) wysuszyć i zważyć. Można ten chloroplatynian wypalić i zważyć ilość pozostającej platyny. Można wreszcie zamiast chwytac amoniak w kwasie solnym, napelnić przyrząd kulkowy roztworem kwasu szczawiowego o znanj mocy, i następnie oznaczyć za pomocą mianowanego roztworu sody, ile kwasu szczawiowego pozostało niezobojętnionem. Z danych jednym lub drugim sposobem otrzymanych, daje się obliczyć ilość azotu.

Metoda *Varentrapa* i *Willa* jest bardzo łatwą do wykonania i daje wypadki dokładne. Byłaby używaną wyłącznie, gdyby mogła być zastosowaną do wszystkich ciał azotowych. Istnieje jednak pewien rodzaj ciał azotowych, które nie dają amoniaku przy żarzeniu ich z wodorami alkaliów. Są to tak zwane związki *nitrowe*, to jest związki powstałe z działania kwasu azotnego na ciała organiczne, i zawierające azot w stanie połączeń jego tlenowych ( $\text{N}\Theta$ ,  $\text{N}_2\Theta_3$ ,  $\text{N}\Theta_2$ ). Związki tego rodzaju przy ogrzewaniu ich z wodorami alkaliów wydają saletrany alkaliów. Chcąc więc oznaczyć ilość azotu w ciałach zawierających ten pierwiastek w stanie połączeń tlenowych, trzeba się uciec do jednej z następujących metod, które polegają na spalaniu ciała z tlenkiem miedzi, wywiązaniu azotu w stanie gazu i zmierzeniu jego objętości.



Przez spalenie ciał azotowych z tlennikiem miedzi, otrzymujemy kwas węglany, wodę i azot jako produkta spalania. Przy wykonaniu spalania w rurce u jednego końca zatopionej, ilość azotu zwiększona jest ilością powietrza zawartego w rurce przed rozpoczęciem spalania, a zmniejszona ilością azotu pozostałą w rurce po spalaniu. Dla dokładnego oznaczenia, trzeba wydalić z rurki tak powietrze jak i azot. Najłatwiej można tego dokonać przez umieszczenie w rurce spalania (przy zatopionym końcu) pewnej ilości dwuwęglanu sody lub węglanu manganu, i ogrzanie ich przed rozpoczęciem i po skończeniu spalania. Wydają one przytém kwas węglany, który wypędza powietrze i azot; ale wprowadzenie to kwasu węglanego nie pochodzącego ze spalania danego ciała, zmusza nas do wykonania osobnej operacyi dla oznaczenia węgla i wodoru, i osobnej dla oznaczenia azotu związków organicznych.

Spalenie ciał organicznych z tlennikiem miedzi, dla oznaczenia ilości azotu podług metody *Dumas'a*, wykonywa się w sposób następujący:

W rurce spalania z tyłu okrągło zatopionej, umieszcza się przy zatopionym końcu warstwę kilkocalową czystego dwuwęglanu sody lub węglanu manganu, następnie warstwę czystego tlenniku miedzi, mieszaninę ciała organicznego z tlennikiem miedzi, znów czysty tlennik miedzi, na koniec warstwę opilków miedzianych (dla zredukowania tworzących się związków tlenowych azotu). Rurkę z chlorkiem wapnia i przyrząd potażowy używane przy oznaczaniu węgla i wodoru, opuszcza się jako zbędne, a natomiast prowadzi się wywiewające się gazy (kwas węglany i azot), za pomocą rurki przewodniej do cylindra stopniowanego nad rtęć (fig. 8).

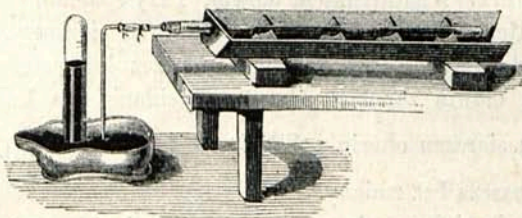


Fig. 8.

Ogrzewszy przedewszystkiem dwuwęglan sody dla wywiania pewnej ilości kwasu węglanego i wypędzenia przez to powietrza, wprowadza się rurkę przewodnią do cylindra stopniowanego i wykonywa spalenie tak jak przy oznaczaniu węgla i wodoru. W końcu ogrzewa się znowu dwuwęglan sody dla wypędzenia reszty azotu. Mając w cylindrze stopniowanym całą ilość azotu w pomieszanu z kwasem węglanym, wpuszcza się



na powierzchnię rtęci trochę ługu potażowego, który pochłania kwas węglany. Z ilości centymetrów sześciennych pozostałego azotu, oblicza się jego wagę po zrobieniu poprawek co do temperatury, ciśnienia i prężenia pary wodnej.

Trzecia z metod najwięcej używanych, metoda stosunkowa *Liebiga* jest bardzo łatwa w wykonaniu, ale daje wypadki dokładne tylko przy względnie znacznych ilościach azotu. Polega ona na oznaczeniu stosunku, w jakim azot i kwas węglany przy spaleniu danego ciała się wywięzują. Ciało mające być poddanem rozbirowi, nie potrzebuje być ważonem. Miesza się małą jego ilość z tlenkiem miedzi i dokonywa spalania w rurce zatopionej u jednego końca. Na przedzie rurki znajdować się musi warstwa opilek miedzianych. Dwuwęglan sodu jest zbyt czysty, gdyż pierwsze ilości gazów z samego spalania powstałych, mogą być użyte do wypędzenia powietrza. Następnie chwyta się pewną ilość tych gazów w kilka dzwonek stopniowanych, napełnionych rtęcią. Odczytawszy ilość centymetrów sześciennych, dopuszcza się roztworu potażu, a następujące w skutek tego zmniejszenie objętości daje stosunek kwasu węglanego do azotu. Znając już poprzednio ilość węgla zawartą w ciele rozbirowi poddanem, z łatwością obliczyć można ilość azotu. Równe objętości kwasu węglanego i azotu odpowiadać będą ilościom przez wzory ich cząsteczkowe wyrażonym  $\left( C\Theta_2 \text{ i } \frac{N}{N} \right)$ .

Jeżeli ciało, którego rozbiór pierwiastkowy ma być dokonany, zawiera w składzie swym siarkę, w takim razie należy przy wykonywaniu spalania umieścić między rurką z chlorkiem wapnia a przyrządem potażowym, małą rurkę z nadtlenkiem ołowiu. Przy spaleniu ciała siarkę zawierających z tlenkiem miedzi, tworzy się kwas siarkawy, który wraz z kwasem węglanym zostałby pochłonięty przez ług potażowy. Rurka z nadtlenkiem ołowiu zapobiega temu. Pochłania ona kwas siarkawy wydając z nim siarczan ołowiu  $\left( S\Theta_2 + Pb\Theta_2 = \frac{S\Theta_2}{Pb} \right) \Theta_2$ , a kwas węglany przepuszcza bez zmiany.

Do spalania ciał organicznych zawierających chlor, używać należy chromianu ołowiu. Przy spaleniu z tlenkiem miedzi, tworzy się chlornik miedzi, który w wysokiej temperaturze spalania jest lotny i osadza się w rurce z chlorkiem wapnia. Chlorek ołowiu nie ulatnia się w tych warunkach.

Nadmieniamy wreszcie, że ciecze lotne wprowadza się do rurki spalania w małych bańkach szklanych z wyciągniętym końcem, ciecze nie lotne w czółenku platynowym. W każdym jednak razie jeżeli dane ciało nie jest zmieszane z tlenkiem miedzi, należy ogrzewanie bańki lub czół-



lenka w którym się ono znajduje, prowadzić z początku bardzo ostrożnie, aby nie nazbyt wielka ilość gazów naraz została wywiązana.

Operacye rozbioru pierwiastkowego w zasadzie tak proste, wymagają jednak zachowania wielu drobnych ostrożności, które łatwiej w pracowni pokazać, niż dokładnie opisać. Przy zachowaniu tych ostrożności dają one wypadki bardzo ściśle. W powyższym opisie ograniczyliśmy się na podaniu głównych tylko rysów każdej metody. Pragnących metody te podług opisu wykonywać, odesłać musimy do dzieł specjalnych chemii analitycznej \*).

Widzieliśmy wyżej, że tlen oznaczany bywa przez stratę na wadze, to jest że po oznaczeniu węgla, wodoru, azotu i innych pierwiastków, reszta niedostająca do pierwotnej wagi użytego ciała, daje nam ilość znajdującego się w nim tlenu. W ostatnich czasach zaprojektowano kilka metod do bezpośredniego oznaczania tlenu. Metody te rzadko bywają używane, gdyż wymagają wielkiego zachodu i ostrożności. W szczególnych jednak wypadkach można dla kontroli, za pomocą jednej z nich oznaczyć ilość tlenu. Polegają one na następujących zasadach:

Podług *Baumhauera* dokonywa się spalenia jak zwykle, tylko w rurce z obu stron otwartej. Oba końce całego przyrządu łączy się z cylindrami stopniowanymi, z których tylny napełniony jest tlenem. Po skończonem spaleniu przepuszcza się tlen ten przez rozżarzony tlennik miedzi dla utlenienia tego, co zostało zredukowanem. Odczytuje się ilość niez użytogo tlenu; różnica między tą ilością a pierwotnie w tylnym cylindrze zawartą, daje ilość tlenu użytą do utlenienia zredukowanej miedzi czyli ilość tlenu oddaną przez tlennik miedzi ciału poddanemu rozbirowi do zupełnego spalenia go na kwas węglany i wodę. Jeżeli następnie od ilości tlenu zawartej w otrzymanym ze spalenia kwasie węglanym i w otrzymanej wodzie, odejmiemy tę ilość, którą dostarczył tlennik miedzi, to otrzymamy ilość tlenu zawartą w danym związku organicznym.

*Maumené* dokonywa spalenia ciała danego do rozbioru nie za pomocą tlenniku miedzi, ale za pomocą glejty, do której dodaje czwartą część fosforanu wapna aby zapobiedz jej stopieniu podczas ogrzewania. Po skończonem spaleniu wprowadza pozostałą glejtę, z utworzonym przez jej redukcją ołowiem, do tygielka w którym znajduje się znaczna ilość

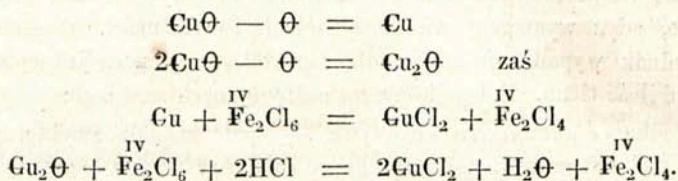
---

\*) Bardzo dokładny i bardzo szczegółowy opis metod rozbioru pierwiastkowego, z podaniem wszystkich ostrożności jakie przy wykonaniu ich zachowane być winny, znajduje się w *Freseniusa: Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. Braunschweig. 1862.*



czystej gleyty i ogrzewa do stopienia. Utworzony przez redukcją ołów zbiera się na dnie tygla jako guzik metaliczny. Z wagi jego obliczoną być może ilość tlenu oddana przez gleytę do zupełnego spalania poddanego rozbirowi ciała. Ilość tę jak w poprzedniej metodzie, odjąć tylko należy od zawartej w kwasie węglanym i wodzie, aby mieć ilość tlenu istniejącą w danym związku organicznym.

*Stromeyer* nalewa pozostałość w rurce spalania, mieszaniną chlorniku żelaza i kwasu solnego. Utworzona przez redukcją miedź i utworzony tlenek miedzi, przeprowadzają chlornik żelaza w chlorek. Z ilości utworzonego chlorku żelaza (dającą się łatwo oznaczyć przez roztwór mianowany nadmanganianu potażu), obliczyć można ilość tlenu oddaną przez tlennik miedzi, gdyż na każdego atom oddanego tlenu, utworzy się jeden atom chlorku żelaza ( $\text{Fe}_2\text{Cl}_4$ ) bez względu na to, czy tlennik miedzi został zredukowany na tlenek, czy na miedź metaliczną:



Nierozdzielną zwykle część rozbirowu pierwiastkowego ciał lotnych stanowi oznaczenie ciężaru właściwego ich pary. Oznaczenie to daje kontrolę samego rozbirowu i służy do wyprowadzenia formuły cząsteczkowej. Chociaż więc ściśle rzecz biorąc, metody oznaczenia ciężaru właściwego pary ciał lotnych, należą do fizyki, zwykle jednak opis ich pomieszczany bywa w dziełach dotyczących się chemii organicznej, z powodu ważności tego przedmiotu dla chemika i konieczności wykonywania tych oznaczeń; konieczności przedstawiającej się każdemu na polu chemii organicznej pracownikowi.

Dwie głównie metody są obecnie w użyciu do oznaczenia ciężaru właściwego par. Pierwsza *Dumas'a* polega na oznaczeniu wagi pary zajmującej przestrzeń, której objętość jest znana; druga *Gay-Lussaca* polega na oznaczeniu przestrzeni zajętej przez ilość pary, której waga jest wiadoma.

Oznaczenie ciężaru właściwego par za pomocą metody *Dumas'a* wykonywa się w sposób następujący:

Pięć do dziesięciu gramów cieczy, której ciężar właściwy pary ma być oznaczony, wprowadza się do kolbki szklanej, z szyją w długi i cienki koniec wyciągniętą. Kolbka powinna mieć od 200 do 500 gramów obję-



tości, i powinna być przed wprowadzeniem do niej cieczy starannie wysuszoną i w stanie suchym (wraz z znajdującem się w niej suchem powietrzem) zważoną; temperatura i ciśnienie podczas ważenia winny być zanotowane. Wprowadzenie cieczy dokonywa się przez ogrzewanie kolbki i zanurzenie jej w ciecz końcem wyciągniętym; w miarę oziębiania ciecz w kolbkę wstępuje. Po wprowadzeniu cieczy zanurza się kolbkę, za

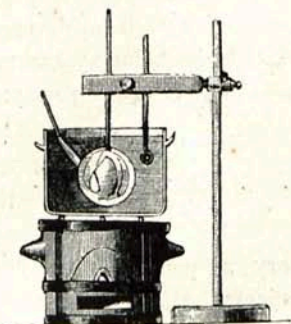


Fig. 9.

pomocą odpowiedniego przyrządu, jak to wskazuje fig. 9 w kąpiel wodną, olejną, parafinową lub kąpiel z chloru cynku. Wybór jednej z tych kąpielei zależy od punktu wrzenia ciała, którego ciężar właściwy pary ma być oznaczony. Ogrzewa się do temperatury przechodzącej o 30°—50° punkt wrzenia. Skoro temperatura przejdzie po za punkt wrzenia danego ciała, z wyciągniętego końca szyjki wydobywać się zaczyna strumień pary. Gdy para wychodzić przestanie, wówczas zatapia się wyciągniętą szyjkę,

gdyż wówczas kolbka jest w zupełności parą wypełniona, a nie zawiera już nadmiarowej cieczy. Notuje się temperaturę podczas zatopienia, pozostawia kolbkę oziębianiu i waży ją wraz z parą w niej zawartą. Jeszcze tylko trzeba oznaczyć ściśle objętość kolbki. Dokonywa się tego przez ułamanie zatopionego końca pod rtęcią; z powodu panującej (po skropleniu pary) próżni w kolbce, rtęć wypełnia ją całkowicie. Objętość rtęci, oznaczyć się dająca przez wlanie jej do stopniowanego cylindra, będzie objętością kolbki.

Z danych w ten sposób osiągniętych, łatwo obliczyć ciężar właściwy pary. Znając objętość kolbki, wiemy ile centymetrów sześciennych powietrza było w niej zawartych w chwili pierwszego ważenia. Ponieważ waga jednego centymetru sześciennego powietrza jest wiadomą (0,001293 gr. w 0° i 760<sup>mm</sup> ciśnienia), więc odliczywszy wagę powietrza w danej temperaturze i przy danem ciśnieniu od wagi kolbki wraz z powietrzem, otrzymujemy wagę próżnej kolbki \*). Odliczywszy wagę próżnej kolbki od

\*)  $x$  centymetrów sześciennych powietrza ważyć będzie przy temperaturze  $t^{\circ}$  i ciśnieniu  $w$ :

$$0,001293 \cdot x \cdot \frac{1}{1 + 0,00366} \cdot \frac{w}{760}.$$



wagi kolbki napelnionej parą, otrzymujemy wagę samej pary. Wagę tej pary, należy tylko podzielić przez wagę tej samej objętości powietrza, w tej samej temperaturze i pod tém samém ciśnieniem, pod którém znajdowała się para w chwili zatopienia kolbki, aby otrzymać ciężar właściwy.

Jeżeli więc oznaczmy wagę kolbki napelnionej powietrzem przez  $k$ , wagę kolbki napelnionej parą przez  $k'$ , wagę danej ilości centymetrów sześciennych powietrza w warunkach ważenia kolbki napelnionej powietrzem przez  $p$ , objętość kolbki w centymetrach sześciennych przez  $O$ , temperaturę w chwili zatopienia przez  $t$ , wysokość kolumny barometrycznej w milimetrach przez  $w$ ; to ciężar właściwy  $C$  będzie równy:

$$C = \frac{\text{waga pary}}{\text{waga powietrza}} = \frac{k' - (k - p)}{0,001293 \cdot O \cdot \frac{1}{1 + 0,00366 \cdot t} \cdot \frac{w}{760}}$$

Oznaczenie ciężaru właściwego pary za pomocą metody *Gay-Lussaca* wykonywa się w sposób następujący:

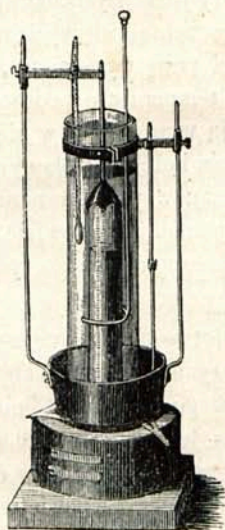


Fig. 10.

Małą bańkę szklaną, o cieniutkich ścianach, mniej więcej pół grama cieczy objąć mogącą, wypełnia się daną cieczą i napelnioną wprowadza w cylinder stopniowany pełny rtęci i stojący w naczyniu żelazném rtęć zawierającym. Cylinder ten otacza się drugim obszerniejszym również szklanym fig. 10, który wypełnia się wodą. Cały przyrząd umieszcza się na piecyku lub nad lampą i przeprowadza wodę do wrzenia lub do temperatury dla oznaczenia ciężaru właściwego potrzebnej. W skutek ogrzania, ciecz zawarta w bańce szklanej rozszerza się, rozsadza cienkie ściany bańki i wypełnia część cylindra. Mając poprzednio wagę użytej cieczy ( $W$ ) [która jest za-

razem i wagą utworzonej pary] i zauważywszy następnie objętość ( $O$ ) zajętą przez utworzoną parę, temperaturę kąpieli ( $t$ ), wysokość kolumny barometrycznej ( $w$ ), i różnicę między poziomem rtęci zewnątrz



i wewnątrz cylindra, ma się wszystkie dane do obliczenia ciężaru właściwego:

$$C = \frac{W \quad (\text{waga pary})}{0.001293 \cdot 0 \frac{1}{1 + 0.00306 \cdot t} \cdot \frac{w}{760} \quad (\text{waga powietrza})^{\ast}).}$$

Metoda *Gay-Lussaca* do oznaczenia ciężaru właściwego pary, zastosowaną być może z korzyścią tylko dla ciał, których punkt wrzenia leży znacznie niżej od 100°. Dla ciał o wyższym punkcie wrzenia jest w zastosowaniu niedokładną i niedogodną. Niedokładną z jednej strony dla tego, że urządzenie przyrządu nie pozwala na jednostajne ogrzanie kąpieli do temperatur wyższych od 100°, z drugiej strony dla tego, że prężenie pary rtęci wpływa już znacznie na otrzymane wypadki. Jest niedogodną głównie z powodu szkodliwego działania na zdrowie obserwatora, uchodzących z żelaznego naczynia par rtęciowych. Metoda *Dumas'a* może być użytą dla oznaczenia ciężaru właściwego pary ciał o wszelkim punkcie wrzenia, ale wymaga stosunkowo znacznych ilości danego ciała, które prawie w zupełności zostaje zużytem na wypędzenie z kolbki powietrza i tym sposobem zostaje straconém. Nie raz trudno jest mieć taką ilość ciała w stanie zupełnej czystości, a częściej jeszcze szkoda ją poświęcić dla oznaczenia jednej tylko własności fizycznej. Obok tego wszelkie zanieczyszczenie ciałem mającém wyższy punkt wrzenia od ciała, o którego oznaczenie chodzi, wpływa bardzo znacznie na wypadek doświadczenia przy metodzie *Dumasa*, gdyż ciało zanieczyszczające, jako mające wyższy punkt wrzenia, pozostaje w ostatniej części cieczy, która właśnie służy do oznaczenia ciężaru właściwego pary. Metoda *Gay-Lussaca* nie przedstawia tych niedogodności, i daje możność zrobienia kilku oznaczeń w różnych temperaturach, za pomocą jednej i téj samej, niewielkiej ilości

(\*) W dopiero co przytoczonej formule oznacza *w* rzeczywiste ciśnienie wywierane na parę danego ciała. Ciśnienie to otrzymywałoby się wprost przez odjęcie od wysokości kolumny barometrycznej, wysokości kolumny rtęci w cylindrze po nad poziom rtęci zewnątrz cylindra, gdyby temperatura rtęci w barometrze i w cylindrze była jednakową. Ponieważ jednak obie kolumny rtęci zostają pod wpływem bardzo różnych temperatur, więc nie można pominąć wpływu rozszerzalności rtęci i trzeba zredukować wysokość obu kolumn na temperaturę 0°. Ponieważ współczynnik rozszerzalności rtęci na każdy stopień Celsjusza jest 0,00018, więc jeżeli oznaczymy wysokość barometryczną przez *w'*, temperaturę rtęci w barometrze przez *t*, wysokość kolumny rtęci w cylindrze przez *w''*, temperaturę jej przez *t'*; to rzeczywista wysokość *w* będzie:

$$w = \frac{w'}{1 + 0,00018 \cdot t} - \frac{w''}{1 + 0,00018 \cdot t'}$$



ciała. Zastosowanie jej do wyższych temperatur, za pomocą odpowiednich zmian w samym przyrządzie, było od dawna rzeczą bardzo pożądaną. Sposób postępowania podany przezemnie kilka lat temu, uczynił zadosyć tej potrzebie i okazał się w zastosowaniu dostatecznie dokładnym i praktycznym. Fig. 11 objaśnia przyrząd przezemnie używany. Zamiast ogrzewać z dołu, ogrzewam stopniowany cylinder z góry w kąpieli powietrznej,

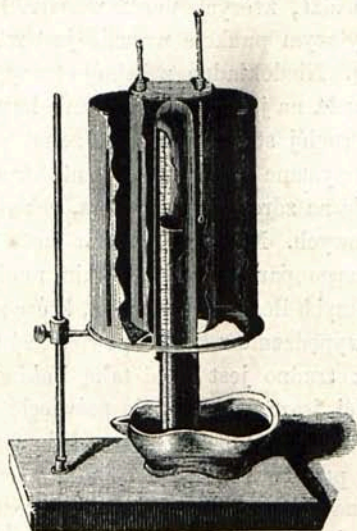


Fig. 11.

otoczonej piecykiem, który wypełnia się rozżarzonemi węglami. Tak kąpiel powietrzna jak i piecyk są cylindrami z blachy żelaznej, mającemi równoległe do osi wycięcia szklannemi szybkami zasunięte. Cztery cienkie ścianki z blachy, nie pozwalają węglom zasłonić tych szybek szklanych, przez które, stawiając przyrząd pod światło, łatwo czytać można podziałkę stopniowanego cylindra. Dwa termometry w różnych wysokościach kąpieli powietrznej umieszczone okazują temperaturę, która przed odczytaniem objętości pary, powinna być przez dłuższy czas na stałym punkcie utrzymywana. Dla ozna-

czenia wpływu jaki wywiera w danej temperaturze prężenie pary rtęci i rozszerzalność rtęci, oznacza się przez osobne doświadczenie objętość jaką zajmuje w tej temperaturze pewna ilość powietrza i notuje różnicę między objętością zauważoną a objętością z obliczenia wypadającą.

Chociaż już w jednym z poprzednich rozdziałów dotknęliśmy kwestyi obliczania wypadków rozbioru pierwiastkowego, nie od rzeczy będzie zastanowić się teraz cokolwiek bliżej nad tym przedmiotem i jednocześnie zestawień środki, które mogą służyć do oznaczenia wielkości formuły danego związku.

W skutek dokonanego rozbioru pierwiastkowego, otrzymujemy węgiel danego ciała w stanie kwasu węglanego, wodór w stanie wody, azot najczęściej w stanie chloroplatynianu amonu.

Z ilości otrzymanego kwasu węglanego, z ilości otrzymanej wody i otrzymanego chloroplatynianu amonu lub platyny metalicznej, oblicza się



ilość węgla, wodoru i azotu przez proste proporcje, pamiętając że 11 części kwasu węglanego zawiera 3 części węgla, że 9 części wody zawiera 1 część wodoru, że 223,2 części chloroplatynianu amonu zawiera 14 części azotu, lub wreszcie że 98,7 części platyny otrzymanej po wypaleniu chloroplatynianu amonu, odpowiada również 14 częściom azotu.

Przypuśćmy, że dokonaliśmy spalenia kwasu octowego krystalizowanego i że 0,400 gr. tego kwasu dało nam 0,586 gr. kwasu węglanego i 0,242 gr. wody. Ilość węgla i wodoru zawartą w powyższej ilości kwasu octowego znajdziemy z następujących proporcji:

$$11 (\text{C}\Theta_2) : 3 (\text{C}) = 0,586 : x$$

$$9 (\text{H}_2\Theta) : 1 (\text{H}) = 0,242 : y$$

$$x = 0,1598$$

$$y = 0,0269.$$

Obliczamy następnie te wypadki na 100 części, podług proporcji: jeżeli 0,400 gr. kwasu octowego zawierają 0,1598 węgla, to 100 części będą zawierać 39,95 i jeżeli 0,400 kwasu octowego zawierają 0,0269 wodoru, to 100 części będą zawierać 6,72 części wodoru.

Jeżeli przekonał się, że kwas octowy nie zawiera żadnych innych pierwiastków oprócz węgla, wodoru i tlenu, w takim razie reszta niedostająca do stu części będzie tlenem, i skład procentowy kwasu octowego podług dokonanego rozbioru wypadnie jak następuje:

$$\text{C} = 39,95$$

$$\text{H} = 6,72$$

$$\Theta = 53,33$$

---


$$= 100,00$$

Żeby teraz z powyższego składu procentowego wyprowadzić formułę najmniejszą, najlepiej jest podzielić powyższe liczby przez wagi atomowe odpowiednich pierwiastków; ilorazy będą w takim razie odpowiadały stosunkowi wzajemnemu atomów:

$$\text{C} = \frac{39,95}{12} = 3,329$$

$$\text{H} = \frac{6,72}{1} = 6,72$$

$$\Theta = \frac{53,33}{16} = 3,33$$



Na pierwszy rzut oka widać, że stosunek atomów węgla, wodoru i tlenu w kwasie octowym jest jak 1 : 2 : 1, że więc najmniejsza formuła kwasu octowego jest  $\text{CH}_2\text{O}$ . Z tej formuły oblicza się skład procentowy kwasu octowego na 40% węgla, 6,67% wodoru i 53,33% tlenu, co dostatecznie zgadza się z wypadkami przez doświadczenie osiągniętymi, jak następujące zestawienie okazuje:

<i>Obliczono:</i>	<i>Znaleziono:</i>
C 40,00	39,95
H <sub>2</sub> 6,67	6,72
O 53,33	
<hr/> 100,00.	

Ilorazy otrzymane z podzielenia liczb procentowych przez wagi atomowe nie zawsze jednak są w tak prostym do siebie stosunku, jak w powyższym przykładzie kwasu octowego. Jeżeli stosunki są bardziej zawikłane, najlepiej jest podzielić ilorazy otrzymane przez iloraz najmniejszy. Przypuśćmy na przykład, że wykonaliśmy rozbiór kwasu benzoowego i otrzymaliśmy w 100 częściach tego kwasu 68,60 cz. węgla, 4,98 cz. wodoru i 26,42 cz. tlenu. Podzieliwszy te liczby przez odpowiednie wagi atomowe otrzymamy następujące ilorazy:

$$\begin{aligned} \text{C} \quad \frac{68,60}{12} &= 5,733 \\ \text{H} \quad \frac{4,98}{1} &= 4,98 \\ \text{O} \quad \frac{26,42}{16} &= 1,65 \end{aligned}$$

Dla wynalezienia najprostszego stosunku między temi ilorazami w liczbach całkowitych, dzielimy je przez iloraz najmniejszy, to jest przez liczbę procentową tlenu:

$$\begin{aligned} \text{C} \quad \frac{5,733}{1,65} &= 3,47 \\ \text{H} \quad \frac{4,98}{1,65} &= 3,02 \\ \text{O} \quad \frac{1,65}{1,65} &= 1. \end{aligned}$$

Otrzymujemy tym sposobem ilość atomów węgla i wodoru na jeden atom tlenu, a ponieważ ilości ułamkowe przyjętymi być nie mogą, więc



widzimy, że w kwasie benzoesowym na 2 atomy tlenu znajduje się 6 atomów wodoru i 7 atomów węgla. Formuła najmniejsza tego kwasu będzie:  $C_7H_6O_2$ .

Rozbiór pierwiastkowy danego ciała wskazuje nam jego skład procentowy, z którego obliczyć możemy stosunek atomów czyli formułę najmniejszą; lecz do ocenienia bezwzględnej ilości atomów w jednej cząsteczce związku, do oznaczenia więc formuły cząsteczkowej, sam rozbiór pierwiastkowy jest zupełnie nie wystarczającym, gdyż wszystkie formuły wielokrotne względem formuły najmniejszej, będą odpowiadały temu samemu składowi procentowemu, będą więc w zupełnie takiej samej zgodności z wypadkami doświadczenia.

Dla oznaczenia wielkości formuły cząsteczkowej, posługiwać się możemy rozmaitemi środkami, stosownie do rodzaju ciała, z którym mamy do czynienia.

Jeżeli dane ciało jest lotne, najlepiej jest oznaczyć ciężar właściwy jego pary. Liczba z doświadczenia otrzymana, pomnożona przez 28,88 dla odniesienia jej do wodoru (patrz str. 24), da nam wagę cząsteczkową związku, z której formułę jego łatwo obliczyć. Tak na przykład otrzymaliśmy z wypadków rozbioru pierwiastkowego jako formułę najmniejszą kwasu octowego, wzór  $CH_2O$ . Waga cząsteczkowa wzorowi temu odpowiadająca jest:

$$\begin{array}{rcl} C & = & 12 \\ H_2 & = & 2 \\ O & = & 16 \\ \hline CH_2O & = & 30. \end{array}$$

Ciężar właściwy pary kwasu octowego w temperaturze  $310^0$  jest 2,085; liczba ta pomnożona przez 28,88 daje iloczyn 60,21. Iloczyn ten wyraża wagę cząsteczkową kwasu octowego, a ponieważ waga ta jest dwa razy większą od wagi z formuły najmniejszej kwasu octowego wyprowadzonej, więc formuła cząsteczkowa kwasu octowego będzie:  $C_2H_4O_2$ .

Do oznaczenia wielkości formuły ciał kwasowych, służyć może rozbiór ich soli. Ta ilość kwasu, która z jednym atomem metalu jednoatomowego, zastępującym jeden atom wodoru, wydaje sól obojętną, uważaną być winna za ilość odpowiadającą jego formule cząsteczkowej. Tak na przykład rozbiór octanu srebra wskazuje, że na jeden atom srebra, to jest na 108 części srebra, znajduje się w nim 59 części pierwiastków kwasu octowego; waga więc cząsteczkowa kwasu octowego będzie  $59+1$  (na związany atom wodoru)  $= 60$ , a formuła octanu srebra będzie  $C_2H_3AgO_2$ .



Ten sam sposób postępowania zastosować się daje i do ciał zasadowych. Łączy się je z kwasem o znanj wadze cząsteczkowej, i po dokonanym rozbiornie soli, przyjmuje tę ilość zasady za odpowiadającą jej wadze cząsteczkowej, która z jedną cząsteczką kwasu wydaje sól obojętną.

W tych wypadkach, w których powyższe środki nie mogą być zastosowane, przy oznaczeniu wielkości formuły kierować się można jeszcze przemianami chemicznymi. Tak naprzykład, gdyby wielkość formuły cząsteczkowej kwasu octowego nie była nam znaną z ciężaru właściwego jego pary, lub z rozbiornów jego soli, przemiana jaką doznaje działaniem chloru byłaby dostateczną do wyrzeczenia, że formuły kwasu octowego w których liczba atomów wodoru nie jest podzielną przez cztery, muszą być odrzucone jako niemożliwe. Działaniem bowiem chloru na kwas octowy tworzą się dwa związki, z których pierwszy znany pod nazwą kwasu chlorooctowego powstaje przez zastąpienie czwartj części wodoru kwasu octowego przez chlor, a drugi zwany kwasem trychlorooctowym przez zastąpienie trzech czwartych części wodoru kwasu octowego przez chlor:

kwas chlorooctowy . . . .  $C_2(H_3Cl)\Theta_2$

kwas trychlorooctowy . .  $C_2(HCl_3)\Theta_2$ .

Związki te czynią niemożliwymi formuły:  $C_2H_2\Theta$ ;  $C_3H_6\Theta_3$ ;  $C_3H_{10}\Theta_3$  i t. d. jako wymagające atomów ułamkowych. Pozostają jedynie do wyboru formuły:  $C_2H_4\Theta_2$ ;  $C_4H_8\Theta_4$ ;  $C_6H_{12}\Theta_6$  i t. d.

Ponieważ zaś działaniem rozmaitych czynników na kwas octowy, przy przemianach na zasadzie podwójnej wymiany następujących, tworzą się związki zawierające tylko dwa atomy węgla, jak naprzykład:  $(C_2H_3\Theta)Cl$ ,  $(C_2H_3\Theta)H_2N$  i t. p.; więc na zasadzie tych przemian możemy z największym prawdopodobieństwem twierdzić, że formuła kwasu octowego jest:  $C_2H_4\Theta_2$ .