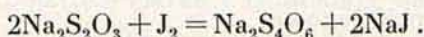


wiązań nadtlenowych $-O-O-$, $-O-O-O-$ i t. d., jak można wnosić z istnienia wielosiarczków np. $Na-S-S-S-S-S-Na$. Poszczególne kwasy wielotionowe nazywają się:

$H_2S_2O_6$	kwadem dwu-tionowym
$H_2S_3O_6$	„ trój-tionowym
$H_2S_4O_6$	„ cztero-tionowym
$H_2S_5O_6$	„ pięcio-tionowym
$H_2S_6O_6$	„ sześć-tionowym .

Mieszanina tych kwasów powstaje podczas wpuszczania gazowego dwutlenku siarki i siarkowodoru do zimnej wody (ciecz Wackenrodera). Sole kwasu czterotionowego $H_2S_4O_6$ otrzymuje się podczas utleniania roztworów tiosiarcznanu sodowego jodem:



Z soli kwasów wielotionowych znane są tylko sole normalne, które są naogół łatworozpuszczalne w wodzie.

Po omówieniu kwasów siarkowych zestawiamy poniżej wartości stałych dysocjacji niektórych z nich.

Stała dysocjacji.

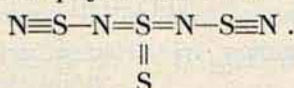
	K_1	K_2
H_2S	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-15}$
H_2SO_3	$9,1 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
H_2SO_4	$2 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$
$H_2S_2O_3$	$4,5 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
$H_2S_2O_6$	} zupełnie zdysocjowane.	
$H_2S_4O_6$		

ZWIĄZKI SIARKI Z AZOTEM.

Przez działanie siarki na ciekły amonjak otrzymuje się związek N_4S_4



któremu przypisują następującą budowę:



Jest to substancja stała; tworzy ona czerwonawo-żółte kryształy, rozkładające się w sposób wybuchowy. Poza tem znany jest jeszcze związek o składzie N_2S_5 , będący cieczą, również nietrwały.

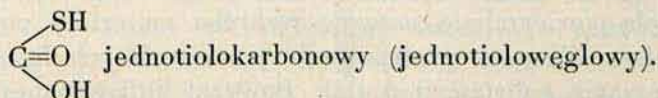
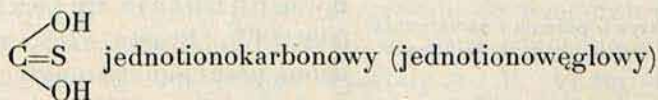
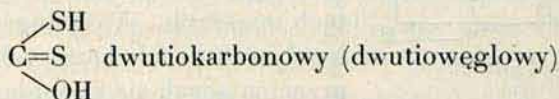
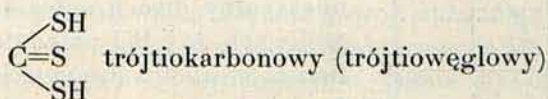
ZWIĄZKI SIARKI Z WĘGLEM.

Siarka łączy się z węglem w wyższej temperaturze, tworząc t. zw. dwusiarczek węgla CS_2 , odkryty przez Lampa diusa w r. 1796; związek ten składem swym odpowiada dwutlenkowi węgla. Otrzymuje się go technicznie przez przepuszczenie pary siarki nad rozżarzonym węglem. Dwusiarczek węgla jest cieczą bezbarwną o aromatycznym zapachu, silnie załamuje promienie światła ($n_D = 1,643$), wrze w temperaturze $46,25^\circ$ i krzepnie w temperaturze -112° .

Pod względem energetycznym jest to związek wybitnie endotermiczny $[\text{C}]_{\text{diament}} + 2[\text{S}]_{\text{romb.}} = \text{CS}_2 - 19,0 \text{ Kal.}$

Rozpuszcza on znakomicie tłuszcze, żywice, jod, siarkę, fosfor oraz wiele innych substancyj. Stosowany jest w technice, między innymi do wulkanizacji kauczuku i fabrykacji sztucznego jedwabiu metodą wiskozową. Podczas stosowania dwusiarczku węgla należy zachowywać wielką ostrożność, jest on bowiem bardzo lotny i posiada niską temperaturę zapłonicnia (232°); mieszanina zaś jego pary z powietrzem jest niesłychanie wybuchowa (jakkolwiek temperatura płomienia tej mieszaniny jest nadzwyczaj niska, wynosi bowiem zaledwie 150°).

Pod względem chemicznym dwusiarczek węgla jest obojętny, jednak, podobnie jak od dwutlenku węgla, wyprowadza się od niego szereg kwasów tiowęglowych. Są one w stanie wolnym nietrwałe.

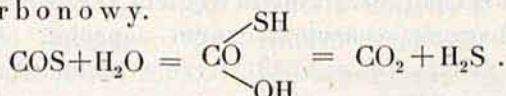


Znany jest również podsiarczek węgla, związek wzoru C_3S_2 , będący masą żółtawo-czerwoną, a nadto tlenosiarczek

węgla COS, otrzymywany działaniem trójtlenku siarki na dwusiarczek węgla:



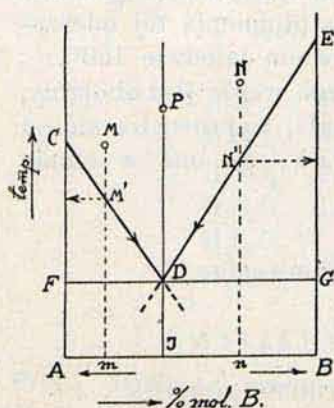
Tlenosiarczek węgla jest gazem bezbarwnym, skrapla się w temperaturze $-50,2^\circ$ i daje z wodą nietrwały kwas jednoolokarbonowy.



SOLE UWODNIONE (WODZIANY).

Kwas siarkowy tworzy z wodą krystaliczne związki addycyjne (cząsteczkowe), czyli związki drugiego rzędu. Siarczany również wykryszalizowują z wodnych roztworów zazwyczaj pod postacią związków addycyjnych z większą lub mniejszą ilością cząsteczek wody. Zwiemy ją wodą krystalizacyjną.

Aby głębiej wnikać w istotę tych połączeń drugiego rzędu, niezwiązanych »zwykłymi wartościami«, występujących



Rys. 133.

Wykres topnienia i zamarzania w układzie dwuskładnikowym.

wyłącznie w stanie stałym i łatwo ulegających rozkładowi, wróćmy do omawianych poprzednio stosunków równowagi fazowej w układach dwuskładnikowych (por. str. 62—67).

Obierzmy układ, wytworzony przez mieszaniny dwóch substancji łatwo topliwych A i B i przedstawmy graficznie w prostokątnym układzie współrzędnych temperatury krzepnięcia tych mieszanin. W ogólności będą one leżały na dwóch krzywych CD i DE, przecinających się w punkcie D, zwanym punktem eutektycznym (rys. 133). Prosta FDG, przeprowadzona przez punkt eutektyczny D równolegle do osi odciętych oraz obie krzywe krzepnięcia CD i DE dzielą powierzchnię naszego wykresu na cztery pola, wyznaczające obszary występowania poszczególnych faz odnośnych mieszanin substancji A i B. Powyżej linii łamanej CDE występuje tylko faza ciepla mieszanin A i B, poniżej zaś prostej FDG tylko faza stała tychże mieszanin. Linje CD i DF oraz

DE dzielą powierzchnię naszego wykresu na cztery pola, wyznaczające obszary występowania poszczególnych faz odnośnych mieszanin substancji A i B. Powyżej linii łamanej CDE występuje tylko faza ciepla mieszanin A i B, poniżej zaś prostej FDG tylko faza stała tychże mieszanin. Linje CD i DF oraz

ED i DG wyznaczają granice, w których faza ciekła może współistnieć z fazą stałą.

Weźmy obecnie jakąkolwiek mieszaninę $A+B$ o składzie, odpowiadającym punktowi m , leżącemu po lewej stronie mieszaniny eutektycznej I . Jeśli stopimy tę mieszaninę, ogrzewając ją do temperatury M , a następnie będziemy ją powoli ochładzali, to z chwilą, gdy jej temperatura spadnie do punktu M' , leżącego na krzywej krzepnięcia CD , ze stopu pocznie się wydzielać w stanie stałym substancja A . Wskutek tego stężenie składnika B w cieczy będzie wzrastało, a co zatem idzie, temperatura krzepnięcia będzie opadała w kierunku od M' do D . Wreszcie, gdy skład cieczy będzie odpowiadał punktowi I , temperatura krzepnięcia opadnie do punktu eutektycznego D , i od tej chwili pocznie się wydzielać z roztworu obok stałego składnika A również stały składnik B , w stałym stosunku wagowym, odpowiadającym odciętej punktu D .

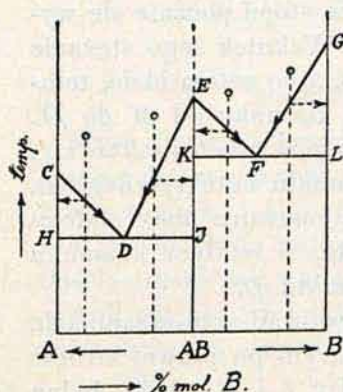
Analogiczne zjawisko będziemy obserwowali w mieszaninach, których skład odpowiada punktom, leżącym po prawej stronie mieszaniny eutektycznej I , czyli między I i B . Jeśli jedną z takich mieszanin, np. mieszaninę o składzie n stopimy przez ogrzanie do temperatury N i następnie będziemy powoli ochładzali, to zauważymy co następuje.

Z chwilą osiągnięcia temperatury N z roztworu (stopu) zacznie się wydzielać substancja B w postaci stałej. Temperatura krzepnięcia stopu zacznie powoli opadać wzdłuż krzywej $N'D$, dopóki nie osiągnie punktu eutektycznego D . Od tej chwili z roztworu będą się wydzielały w stanie stałym oba składniki A i B w stałym stosunku wagowym, odpowiadającym odciętej punktu D i to tak długo, póki cała ciecz nie skrzepnie w stałej temperaturze, odpowiadającej punktowi D .

Jeśli weźmiemy wreszcie mieszaninę A i B w stosunku eutektycznym I , stopimy ją przez ogrzanie do temperatury P i następnie będziemy powoli ochładzali, to pocznie ona krzepnąć w punkcie D , wydzielając kryształy A i B . W tej stałej temperaturze zestali się ona całkowicie. Mieszanina eutektyczna zachowuje się zatem tak samo, jak substancja chemicznie jednorodna, t. j. posiada stałą temperaturę krzepnięcia równą temperaturze topnienia. Przez długi czas uważano też owe mieszaniny eutektyczne za związki chemiczne i dopiero pod koniec ubiegłego stulecia wykazano mylność tego poglądu.

Załóżmy następnie, że składniki naszych mieszanin A i B tworzą z sobą w stanie stałym połączenie addycyjne o składzie AB, którego temperatura topnienia niechaj odpowiada punktowi E (rys. 134).

Jeżeli w ciekłej substancji A będziemy rozpuszczali ten związek AB, to temperatura krzepnięcia substancji A będzie się obniżała wzdłuż prostej CD, póki nie osiągnie punktu eutektycznego D, w którym zacznie się



Rys. 134.

Wykres topnienia w układzie dwuskładnikowym w wypadku istnienia związku chemicznego (krzywa teoretyczna).

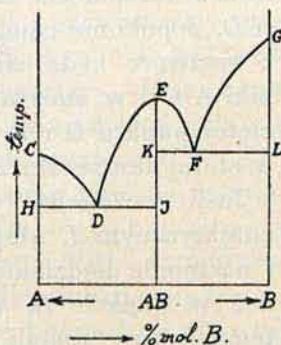
wydzielać z roztworu w stanie stałym obok składnika A również i związek AB. Odwrotnie, jeśli do stopu związku AB będziemy dodawali substancję A, temperatura krzepnięcia stopu E będzie się obniżała wzdłuż ED aż do punktu eutektycznego D, w którym obok związku AB będzie się wydzielała w stanie stałym substancja A.

Analogiczne stosunki otrzymamy dla mieszanin związku AB z substancją B. Wykres krzepnięcia będzie się składał z dwóch prostych EF i FG, przecinających się w punkcie eutektycznym F. Innymi słowy, wykres krzepnięcia mieszanin substancji A

i B, tworzących w stanie stałym związek AB, będzie się wyrażał nie dwiema, lecz czterema krzywymi krzepnięcia CD, DE, EF i FG, przecinającymi się ze sobą w dwóch punktach eutektycznych D i F.

Ponieważ tego rodzaju związki addycyjne ulegają przy przechodzeniu ze stanu stałego w ciekły w mniejszym lub większym stopniu rozkładowi na składniki (dysocjacji), otrzymujemy zamiast prostych cztery krzywe CD, DE, EF i FG temperatur krzepnięcia (rys. 135), obydwie zaś krzywe DE i EF są odcinkami tej samej krzywej DEF, mającej wierzchołek w punkcie E.

Po tych wywodach ogólnych możemy obecnie przejść do związków addycyjnych

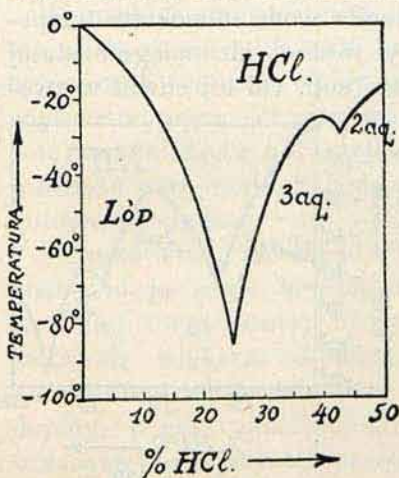


Rys. 135.

Wykres topnienia w układzie dwuskładnikowym w wypadku istnienia związku chemicznego (krzywa praktyczna).

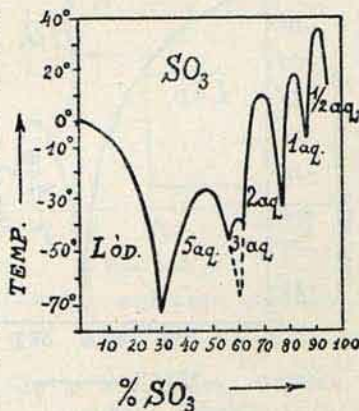
kwasu siarkowego z wodą, zwanych wodzianami. Związków takich znamy trzy, a mianowicie: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Jeśli przyjmiemy w mieszaninach kwasu siarkowego z wodą, jako składniki niezależne, nie kwas siarkowy, lecz jego bezwodnik czyli trójtlenek siarki i wodę, z wykresu krzepnięcia mieszanin $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ okaże się, że trójtlenek siarki tworzy z wodą pięć różnych związków, a mianowicie: $2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Jak wynika z rys. 136, dwa pierwsze wodziany: $2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, których krzywe topnienia odpowiadają typowi, przedstawionemu na rys. 134, są trwale w stanie ciekłym, to też uważamy je za właściwe związki chemiczne i nazywamy: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ kwasem pyrosiarkowym, H_2SO_4 — kwasem siarkowym.

Pozostałe wodziany ulegają podczas przejścia w stan ciekły częściowemu rozkładowi na składniki: wodę i kwas siarkowy,



Rys. 137.

Wykres topnienia układu: $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$.



Rys. 136.

Wykres topnienia układu: $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$.

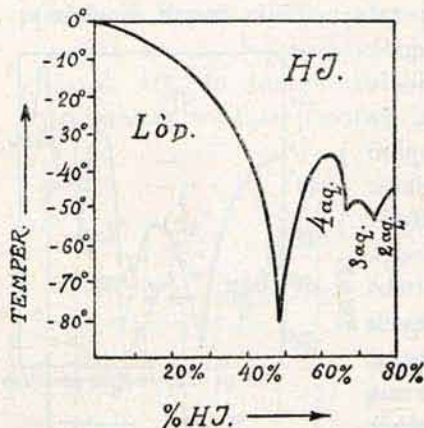
to też uważamy je za połączenia drugiego rzędu między kwasem siarkowym i wodą ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, i $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), czyli za wodziany kwasu siarkowego. Analogiczne związki krystalizacyjne tworzą z wodą również i inne kwasy nieorganiczne. Z rozpatrywanych dotychczas kwasów chlorowodoru tworzy dwa wodziany $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (rys. 137). Kwas jodowodorowy tworzy trzy wodziany o składzie: $\text{HI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{HI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{HI} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (rys. 138).

Kwas azotowy wreszcie tworzy dwa wodziany o składzie: $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (rys. 139).

Wodziany trzech wymienionych wyżej kwasów są trwałe tylko w stanie stałym, jak to zresztą wynika z kształtu i przebiegu

krzywych temperatur krzepnięcia odpowiednich mieszanin, przedstawionych na załączonych rysunkach.

Zgodnie z tem wodziany te nie są nowymi kwasami tleno-



Rys. 138.

Wykres topnienia układu: $H_2O + HJ$.

leżniona od prężności pary wodnej w otaczającym je środowisku.

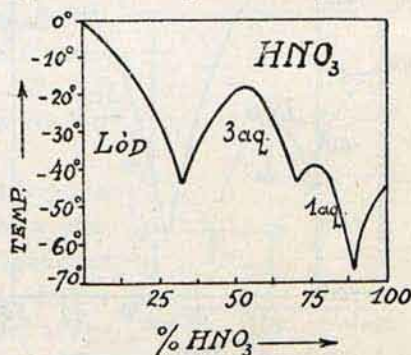
Jeśli bowiem umieścimy $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ w naczyniu zamkniętym o stałej temperaturze pokojowej 20° , z którego usunięto powietrze, sól ta będzie dopóty traciła wodę, dopóki w temperaturze pokojowej prężność pary wodnej nie osiągnie stałej wartości $p = 47$ mm, właściwej owej soli. Od tej chwili wytworzy się stan równowagi trwałej.

Gdy jednak z naczynia tego będziemy usuwali parę wodną zapomocą pompy, to wodzian $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ będzie się rozkładał i przez wysyłanie nowych ilości pary wodnej będzie się starał utrzymać jej prężność na poziomie 47 mm. W chwili, gdy wszystkie cząsteczki soli pięciowodnej utracą po dwie cząsteczki wody krystalizacyjnej, zamieniając się na sól trójwodną

($CuSO_4 \cdot 3H_2O$), prężność pary wodzianu spadnie w sposób skokowy z 47 mm do 30 mm (rys. 140). Na tym ostatnim poziomie będzie się ona utrzymywała dopóty, dopóki wszystkie cząsteczki soli

wodorowemi, lecz tylko addycyjnemi, luźnemi połączeniami tych kwasów z wodą »krystalizacyjną«.

Podobnie jak kwas siarkowy, sole jego, czyli t. zw. siarczany, tworzą z wodą związki krystaliczne, zwane »solami uwodnionemi« lub wodzianami soli. Siarczan miedzi np., tworzy z wodą trzy wodziany: $CuSO_4 \cdot H_2O$, $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ oraz $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Są one trwałe tylko w stanie stałym, ale nawet w stanie krystalicznym trwałość ich jest zależ-

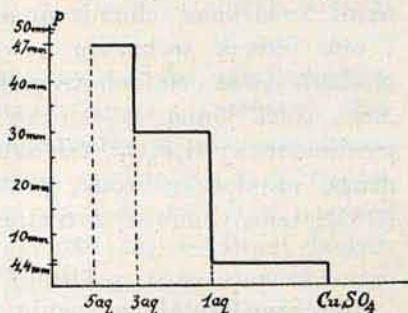


Rys. 139.

Wykres topnienia układu:
 $H_2O + HNO_3$.

trójwodnej nie zamienia się w cząsteczki soli jednowodnej ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Od tej chwili prężność pary wodnej spadnie z 30 mm do 4,4 mm i będzie się utrzymywała na tym poziomie dopóty, dopóki cała ilość soli jednowodnej nie zamieni się w sól bezwodną.

Odwrotne zjawisko zauważymy po wprowadzeniu bezwodnego siarczanu miedziowego do atmosfery, w której prężność pary wodnej będzie utrzymywana stale na poziomie nieco wyższym od 4,4 mm. W tych warunkach bezwodny siarczan miedziowy będzie dopóty pochłaniał wodę z atmosfery, dopóki



Rys. 140.

Prężności pary wodzianów siarczanu miedzi.

całkowicie nie zamieni się na sól jednowodną $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. W atmosferze o prężności pary wodnej większej od 30 mm, a mniejszej od 47 mm zamieni się on całkowicie na sól trójwodną $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, w atmosferze zaś o prężności pary wodnej większej od 47 mm na sól pięciowodną $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

W zwykłej temperaturze oraz w zetknięciu z powietrzem atmosferycznym takie sole uwodnione tracą wodę krystalizacyjną, czyli wietrzeją wtedy, gdy ich prężność pary wodnej jest większa od prężności pary wodnej w powietrzu. Inne natomiast sole uwodnione, a mianowicie te, które wykazują bardzo małą prężność pary wodnej, będą się rozplýwały całkowicie w wilgotnym powietrzu.

Wynika stąd, że chcąc daną sól uwodnioną odwodnić, czyli pozbawić ją wody krystalizacyjnej, należy ją ogrzać do tak wysokiej temperatury, by własna jej prężność pary wodnej stała się większa od prężności pary wodnej w powietrzu. Zacznie ona wtedy wietrzeć, czyli tracić wodę krystalizacyjną dopóty, dopóki nie zamieni się na niższy wodzian, trwały w danych warunkach temperatury, względnie póki się nie zamieni w sól bezwodną.

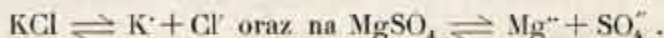
Zasada ta stosuje się nie tylko do związków cząsteczkowych, ale również i do atomowych, zawierających składniki wody, związane zwykłymi wartościami. Pięciotlenek fosforu P_2O_5 tworzy np. z wodą trzy kwasy: ortofosforowy $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

(H_3PO_4), pyrofosforowy $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) oraz metafosforowy $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (HPO_3). Wymienione wyżej kwasy są ściśle określone związkami chemicznymi, tworzącymi odpowiednie sole. I one jednak wykazują pewną, właściwą im prężność pary wodnej. Kwas ortofosforowy H_3PO_4 , ogrzewany w temperaturze 250° , traci jedną cząsteczkę wody, zamieniając się na kwas pyrofosforowy $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, ten ostatni zaś traci w temperaturze 320° drugą cząsteczkę wody, przechodząc w kwas metafosforowy HPO_3 , trwały nawet w temperaturze czerwonego żaru.

SOLE PODWÓJNE.

Siarczany metali wykazują tendencję do tworzenia w stanie stałym nie tylko krystalicznych połączeń z wodą, ale także podobnych połączeń drugiego rzędu z innymi siarczanami, względnie z solami innych kwasów. Jako przykłady takich związków, zwanych solami podwójnymi, mogą służyć: sól Mohra, stosowana często w praktyce laboratoryjnej i będąca sześciowodnym siarczanem żelazawo-amonowym, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a następnie aluny, np. $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, minerał kainit $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oraz wiele innych.

Sole podwójne są, podobnie jak i wodziany, trwałe tylko w stanie stałym, t. j. krystalicznym. Z chwilą rozpuszczenia w wodzie rozpadają się one bądź całkowicie, bądź też częściowo na części składowe, t. j. sole pojedyncze, z których każda ulega dysocjacji elektrolitycznej na odpowiednie jony. Np. kainit $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, rozpuszczony w wodzie, rozpada się całkowicie na:



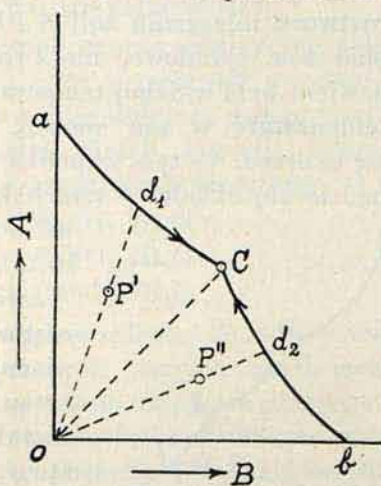
Podczas odparowywania wodnego roztworu mieszaniny chlorku potasu z siarczanem magnezu będą się z niego wydzielaly w pewnych warunkach kryształy chlorku potasu, względnie siarczany magnezu, w innych warunkach będzie wykryształizowała sól podwójna $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Warunki te — to z jednej strony temperatura, w której przebiega proces odparowywania, z drugiej — stosunki rozpuszczalności w wodzie obu soli pojedynczych oraz soli podwójnej, a tem samem skład roztworu.

Rozpatrzmy naprzód wykres rozpuszczalności w stałej temperaturze dla mieszanin soli o wspólnym anionie, np. dla dwóch siarczanów $\text{A} = \text{M}_1\text{X}$ oraz $\text{B} = \text{M}_2\text{X}$. Zależność rozpuszczalności

od składu wyraża się graficznie w prostokątnym układzie współrzędnych w sposób podany na rys. 141, jeśli przez a oznaczmy rozpuszczalność soli A, a przez b rozpuszczalność soli B w wodzie w danej temperaturze.

Rozpuszczając w nasyconym roztworze soli A sól B, będziemy w myśl reguły o iloczynie rozpuszczalności zmniejszali rozpuszczalność soli A, wskutek zwiększenia stężenia wspólnego anjonu, sól A będzie się wówczas wydzielala z roztworu. Przez rozpuszczanie coraz większych ilości soli B w nasyconym roztworze soli A rozpuszczalność tej ostatniej będzie zmniejszała się coraz bardziej, a przebieg tego zjawiska wyrazi się krzywą aC . To samo zajdzie, jeśli będziemy rozpuszczali sól A w nasyconym roztworze soli B. Rozpuszczalność tej ostatniej będzie się zmniejszała, przebiegając wzdłuż krzywej bC . Krzywe rozpuszczalności aC i bC przecinają się w pewnym punkcie C , odpowiadającym roztworowi nasyconemu jednocześnie względem soli A i B.

Gdybyśmy teraz wzięli jakikolwiek nienasycony roztwór mieszaniny obu wymienionych wyżej soli, odpowiadający składem swym punktowi P' , leżącemu wewnątrz trójkąta aOC i zaczęli go odparowywać w stałej temperaturze t , to będzie on tracił wodę, wskutek czego stężenie zawartych w nim soli A i B będzie wzrastało wzdłuż prostej $OP'd_1$, łączącej początek osi współrzędnych z punktem P' (ponieważ stosunek A/B jest stały), dopóki prosta ta nie przetnie krzywej aC w punkcie d_1 . Od tej chwili z roztworu zaczną wydzieląć się sól A, stężenie zaś soli B w roztworze będzie wzrastało wzdłuż krzywej d_1C aż do punktu C , w którym obok soli A zaczną wykrywać z roztworu również jednocześnie sól B. Podczas dalszego odparowywania skład roztworu nie ulega zmianie aż do zupełnego wysuszenia układu.

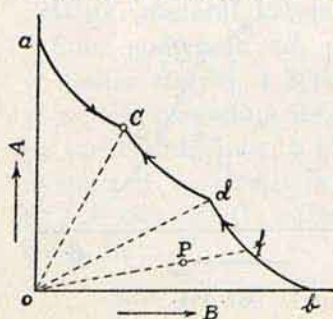


Rys. 141.

Krzywa rozpuszczalności mieszanin dwóch soli, nie tworzących soli podwójnej.

To samo zjawisko obserwujemy, gdy weźmiemy inny roztwór nienasycony, którego skład wyraża się punktem P' , leżącym w trójkącie bOC i będziemy go odparowywali w tej samej stałej temperaturze t . Stężenie roztworu będzie wzrastało wzdłuż drogi $OP'd_2$, dopóki w punkcie d_2 nie osiągnie krzywej rozpuszczalności Cb . Sól B zacznie wydzielać się wtedy z roztworu, a podczas dalszego odparowywania skład roztworu będzie się zmieniał wzdłuż drogi d_2C aż do punktu C , w którym obok soli B pocznie wykrystalizowywać z roztworu również i sól A. Punkt C wyobraża zatem t. zw. końcowy punkt krystalizacji roztworów, zawierających mieszaninę soli A i B.

W tych warunkach temperatury podczas odparowywania roztworu mieszanin soli A i B wykrystalizowały z roztworu obie sole składowe, nie tworząc soli podwójnej, ta ostatnia bowiem była w danej temperaturze nietrwała. Zmieńmy obecnie temperaturę w ten sposób, by owa sól podwójna AB mogła się tworzyć. W tym wypadku wykres rozpuszczalności (rys. 142) będzie się składał z trzech krzywych aC , Cd i db , z których



Rys. 142.

Krzywa rozpuszczalności mieszanin dwóch soli, tworzących sól podwójną.

aC — odpowiada nasyceniu roztworu solą A, bd — solą B, dC — solą podwójną AB.

Jeśli przeto odparowywać nienasycony roztwór obu soli A i B o składzie, odpowiadającym punktowi P naszego wykresu, to będzie się on naprzód zagęszczał wzdłuż prostej OPf , aż do punktu f , leżącego na krzywej nasycenia bd . Od tej chwili zacznie się z niego wydzielać sól B, stężenie zaś roztworu będzie się zmieniało wzdłuż krzywej fd aż do punktu d , po osiągnięciu którego zacznie się wydzielać sól podwójna AB. W dalszym przebiegu odparowywania stężenie roztworu będzie się zmieniało wzdłuż drogi krystalizacyjnej dC , z roztworu zaś będzie się wciąż wydzielala czysta sól podwójna, aż do chwili osiągnięcia końcowego punktu krystalizacji C , w którym obok soli podwójnej AB będzie się wydzielala również sól A aż do całkowitego odparowania roztworu.

Jak wynika z powyższego, zapomocą odparowywania izotermicznego (w stałej temperaturze), można rozdzielić mieszaninę

dwóch soli A i B, tworzących sól podwójną AB, na trzy frakcje, z których pierwsza będzie czystą solą B, druga czystą solą podwójną AB, a trzecia mieszaniną soli podwójnej AB z solą A. Jeśli skład roztworu nienasyconego będzie leżał w polu *doC*, to produktami krystalizacji izotermicznej będą: sól podwójna AB oraz mieszanina soli podwójnej AB z solą A. Jeśli wreszcie punkt *P* będzie leżał w polu *Coa*, to z roztworu otrzymamy przez izotermiczne zagęszczanie czystą sól A oraz jej mieszaninę z solą podwójną AB.

Do sprawy krystalizacji soli z mieszanin ich roztworów będziemy mieli sposobność powrócić jeszcze raz, podczas omawiania powstawania naturalnych złoży soli potasowych.

ZJAWISKA IZOMORFIZMU (JEDNOPOSTACIOWOŚCI).

Wspomnieliśmy, że siarczany metali tworzą cały szereg soli uwodnionych oraz sole podwójne. Otóż z tych soli uwodnionych czyli wodzianów zasługują na szczególniejszą uwagę t. zw. witrjole, czyli sole siedmiowodne metali z grupy żelaza oraz cynku i kadmu, a mianowicie następujące siarczany:



Sole te zasługują na uwagę z tego względu, że wykryszta-
lizowują z wodnych roztworów w tych samych postaciach
krystalicznych, a mianowicie należą one do układu rombowego.
Zjawisko, polegające na tem, że różne związki chemiczne wy-
stępują w stanie stałym w tych samych postaciach krystalicznych,
zwie się izomorfizmem, czyli jednopostaciowością.
Po raz pierwszy zauważył występowanie tego zjawiska Mi-
tscherlich w r. 1820 na przykładzie soli kwasu ortofosforo-
wego oraz ortoarsenowego, później zbadali je dokładniej różni
mineralogowie.

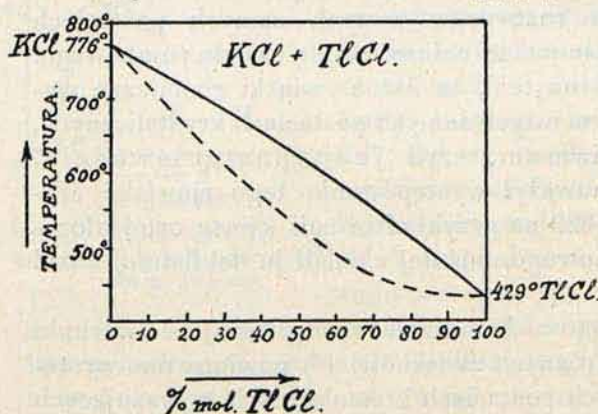
Zdaniem mineralogów konieczne są następujące warunki
izomorfizmu dwóch różnych związków: 1^o) powinny one wystę-
pować w analogicznych postaciach krystalicznych, wykazujących
ten sam lub bardzo bliski stosunek osi krystalicznych oraz
te same kąty nachylenia osi, 2^o) powinny posiadać analogiczną
budowę chemiczną, 3^o) powinny posiadać bliskie wartości licz-
bowe objętości cząsteczkowych w stanie stałym.

Sole izomorficzne posiadają jeszcze jedną właściwość. Jeśli

np. wprowadzić świeżo utworzony kryształ witrjolu żelazowego $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ do słabo przesyconego roztworu witrjolu kobaltowego $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, kryształ ten będzie w dalszym ciągu narastał. Lecz mało tego. Jeśli odparowywać roztwór mieszaniny dwóch witrjoli, to będą się z niego wydzielaly kryształy jednorodne, t. zw. kryształy mieszane, zawierające oba witrjole A i B w stosunku wagowym, zależnym od stosunku wagowego tych soli w roztworze. Jeśli przeto będziemy zmieniali stosunek obu soli A i B w roztworze, to otrzymamy z roztworów za każdym razem kryształy mieszane o innym stosunku obu składników. To znaczy, że w wypadku tym oba składniki kryształów mieszanych rozpuszczają się wzajemnie w stanie stałym w dowolnych stosunkach wagowych, czyli innemi słowy tworzą roztwory stałe.

Substancje izomorficzne nie tylko krystalizują w jednakowych postaciach krystalicznych, ale mieszają się ponadto ze sobą w stanie stałym w dowolnych stosunkach wagowych. Wobec tego to wszystko, cośmy powiedzieli o wykresach krzepnięcia stopów mieszanin dwóch różnych substancyj (str. 466 i 468), wymaga pewnego uzupełnienia w zastosowaniu do mieszanin związków izomorficznych.

Wykresy krzepnięcia stopów dwóch substancyj A i B, nie tworzących z sobą związków addycyjnych, ani też nie mieszających się ze sobą



Rys. 143.

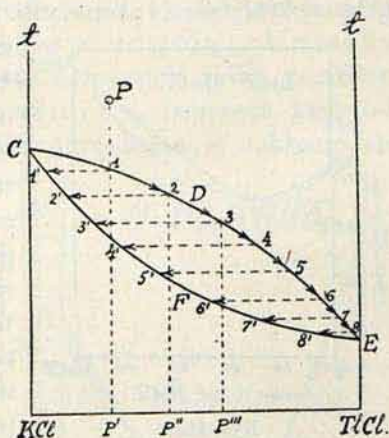
Wykres topnienia i krzepnięcia układu:
KCl + TlCl.

W stanie stałym, przedstawiały się, jak wiadomo, pod postacią dwóch prostych, przecinających się w punkcie eutektycznym (rys. 133).

W przeciwstawieniu do tego wykresy krzepnięcia i topnienia stopów mieszanin dwóch substancyj izomor-

ficznych A i B, mieszających się ze sobą we wszystkich stosunkach w fazie stałej, wyrażają się naogół zapomocą dwóch krzywych

ciągłych o kształtach, podobnych do krzywych temperatur wrzenia mieszanin cieczy (rys. 29 i 30, str. 72). W szczególnych wypadkach spotykamy się z jedną krzywą, gdy krzywe krzepnięcia i topnienia zlewają się ze sobą na całej długości, w innych wypadkach zlewają się one tylko w punktach maksimum lub minimum, lub wreszcie przebiegają oddzielnie. Przykładem ostatniego typu może być wykres temperatur krzepnięcia i topnienia izomorficznych mieszanin chlorku potasu z chlorkiem talu (rys. 143).

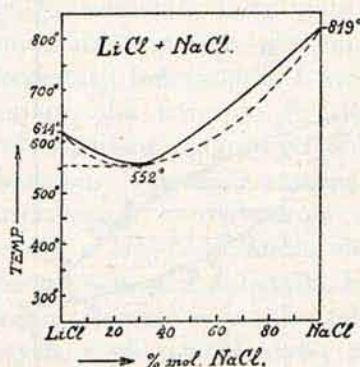


Rys. 144.

Mechanizm zestalania się stopów: $KCl + TlCl$, tworzących stałe roztwory.

Dłaczego owe krzywe krzepnięcia przebiegają w ten właśnie sposób, zrozumiemy dokładniej, rozpatrując nieco bliżej proces krzepnięcia stopów mieszanin chlorku potasu KCl z chlorkiem talawym $TlCl$. Przypuśćmy, że wzięliśmy mieszaninę tych soli w stosunku wagowym, odpowiadającemu punktowi P (rys. 145), stopiliśmy ją przez ogrzanie do temperatury, odpowiadającej punktowi P , a następnie zaczynamy ją powoli ochładzać. Z chwilą, gdy temperatura stopu opadnie do punktu 1, leżącego na krzywej krzepnięcia CDE , z roztworu zaczną się wydzielać kryształy mieszane chlorku potasu i chlorku talawego $KCl + TlCl$ o składzie, odpowiadającym punktowi $1'$. W tych kryształach mieszanych stosunek chlorku potasu do chlorku talawego (punkt $1'$) będzie większy od tego, jaki istniał w pierwotnym stopie ciekłym (punkt 1). Faza ciekła będzie zatem powoli ubożać w chlorek potasu, a stężenie jej względem chlorku talawego będzie stale wzrastało, wobec czego temperatura krzepnięcia będzie opadała wzdłuż krzywej CDE , w kierunku E . W chwili, gdy temperatura krzepnięcia stopu opadnie do punktu 2, będzie on wydzielał kryształy o składzie, odpowiadającym punktowi $2'$ i t. d. Jednym słowem, w miarę zmieniania się składu fazy ciekłej, będzie się również zmieniał w sposób ciągły skład fazy stałej (kryształów mieszanych), będącej w równowadze z cieczą.

Przykładem typu wykresów, w którym krzywe topnienia i krzepnięcia zlewają się tylko w punkcie minimum, może służyć diagram krzepnięcia i topnienia izomorficznych mieszanin chlorku

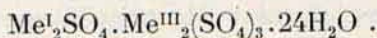


Rys. 145.

Wykres topnienia i krzepnięcia układu: $\text{LiCl} + \text{NaCl}$.

stalizacja przebiega analogicznie w wypadku występowania maksimum na krzywej temperatur krzepnięcia.

Wśród soli kwasu siarkowego zjawisko izomorfizmu wykazują oprócz witrjoli t. zw. aluny. Ich skład chemiczny wyraża się ogólnym wzorem:



Znamy aluny glinowe, żelazowe, chromowe i t. p., np.:

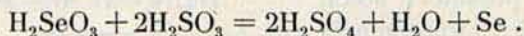
glinowe	żelazowe
$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
chromowe	
$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	

Wszystkie te sole krystalizują w pięknych ośmiościanach układu regularnego. Tworzą one również kryształy mieszane, zawierające poszczególne sole składowe we wszystkich możliwych stosunkach wagowych. W alunach kwas siarkowy daje

raturze eutektycznej *C*. Z kształtu tego wykresu wynika przeto, że azotan potasu rozpuszcza się w stałym azotanie sodu tylko częściowo, a mianowicie najwyżej w stosunku wagowym, odpowiadającym składowi punktu *D*, azotan sodu zaś rozpuszcza się w azotanie potasu, najwyżej w stosunku, odpowiadającym składowi punktu *E*.

3. SELEN Se.

Występowanie i otrzymywanie. Dwa pozostałe tlenowce selen Se i tellur Te są pierwiastkami rzadszemi od tlenu i siarki. Selen jest jednak dosyć rozpowszechniony, towarzyszy bowiem w niewielkich ilościach zarówno siarce rodzimej, jak i siarczkom metali ciężkich. Najczęściej występuje on jako zanieczyszczenie pirytów i błyszczący, zwłaszcza nieco obficie w złożach pirytów w Rio Tinto w Hiszpanji oraz w Falun w Szwecji. Podczas procesu prażenia pirytów przy fabrykacji dwutlenku siarki, selen jest porywany mechanicznie wraz z wytwarzającymi się gazami i gromadzi się jako trudniej lotny w komorach osadowych i na dnie komór ołowianych. Szlam komorowy zawiera często 2—3% selenu w postaci wolnego selenu czerwonego, w roztworze zachodzi bowiem reakcja następująca:



Selen został odkryty przez Berzeliusa w r. 1817 w szlamie komorowym fabryki kwasu siarkowego w Falun.

Otrzymywanie selenu ze szlamu komorowego polega na ługowaniu tego ostatniego stężonym roztworem cyjanku potasu, w którym selen rozpuszcza się jako selenocyjanek KCNSe . Roztwory selenocyjanku potasu, zadane kwasami mineralnemi, rozkładają się samorzutnie na cyjanowodór i selen, wydzielający się w postaci czerwonych płatków.

Odmiany alotropowe. Podobnie jak siarka, selen występuje w kilku odmianach alotropowych. Stopiony i szybko ochłodzony tworzy masę szklistą, bezpostaciową, zwaną selenem α (Se_α); jest to sztywna ciecz przechłodzona. Bezpostaciowy selen α rozpuszcza się całkowicie w dwusiarczku węgla, aczkolwiek z trudnością, i wykryształizowuje z roztworów pod postacią kryształów jednoskośnych, jako t. zw. selen β (Se_β). Obie te odmiany nie przewodzą prądu elektrycznego. Jeśli jednak będziemy ogrzewać je powoli, zamieniają się na selen γ (Se_γ), zwany