

VIII. AZOT. POJĘCIE WARTOŚCIOWOŚCI. ZJAWISKA RÓWNOWAGI CHEMICZNEJ ORAZ ELEKTROCHEMICZNEJ.

1. ATMOSFERA ZIEMSKA I JEJ SKŁAD CHEMICZNY.

Trzeci z typowych metaloidów azot, odkryty w r. 1772 przez ucznia Blacka Rutherforda, występuje w stanie wolnym w atmosferze ziemskiej. Z tego też względu wypada nam zapoznać się nieco dokładniej z atmosferą ziemską, jej masą, składem chemicznym oraz rolą poszczególnych składników.

Kulę ziemską otacza powłoka gazowa, zwana atmosferą, której grubość czyli wysokość geofizycy oceniają na 300 do 500 km.

Całkowita waga atmosfery wynosi . . . $5,27 \cdot 10^{15}$ tonn

» » hydrosfery » . . . $13,4 \cdot 10^{17}$ tonn

» » kuli ziemskiej . . . $5,98 \cdot 10^{21}$ tonn.

Waga atmosfery wynosi zatem $\frac{1}{254}$ część wagi hydrosfery,

a tylko $\frac{1}{1134000}$ część wagi całej masy ziemskiej.

Skład chemiczny powietrza atmosferycznego na poziomie morza wyraża się następującymi liczbami.

Skład chemiczny powietrza.

Składniki stałe:

azotu N_2 :	78,16%	objętośc.	75,60%	wag.
tleny O_2 :	20,90%	»	23,10%	»
argonu Ar i innych	0,94%	»	1,30%	»
razem	100%	»	100%	»

Składniki zmienne:

dwutlenek węgla CO_2 :	—	0,44%	wag.
para wodna H_2O :	—	0,28%	»

Ten skład chemiczny powietrza zmienia się dosyć znacznie, w miarę wznoszenia się nad poziom morza. Jednocześnie ze wznoszeniem się nad poziom morza obniża się mianowicie średnia temperatura roczna (dotyczy to tylko troposfery), skutkiem czego znikają z atmosfery pierwiastki mniej lotne, ustępując miejsca lotniejszym, zwłaszcza wodorowi. Oprócz tego na zasadzie prawa ciężenia pierwiastki cięższe zbierają się w sferach dolnych, lżejsze natomiast w górnych sferach. Po-

nizej podajemy »przypuszczalny« skład powietrza w % objętościowych, na różnych wysokościach, obliczony przez znanego meteorologa Hanna.

Skład atmosfery w zależności od wysokości
(w % objętościowych).

wysokość w km	ciśn. atmosf. w mm.	geokoron (hipote- tyczny)	wodór H ₂	hel He	azot N ₂	tlen O ₂	argon Ar
0	760,0	0	0,0033	0,0005	78,1	20,9	0,937
20	41,7	0	—	—	85,0	15	—
40	1,92	0	1	—	88	10	—
60	0,106	5	12	1	77	6	—
80	0,019	19	55	4	21	1	—
100	0,0128	29	67	4	1	—	—
120	0,0106	32	65	3	—	—	—
140	0,00900	36	62	2	—	—	—
200	0,00581	50	50	1	—	—	—
300	0,00329	71	29	—	—	—	—
400	0,00220	85	15	—	—	—	—
500	0,00162	93	7	—	—	—	—

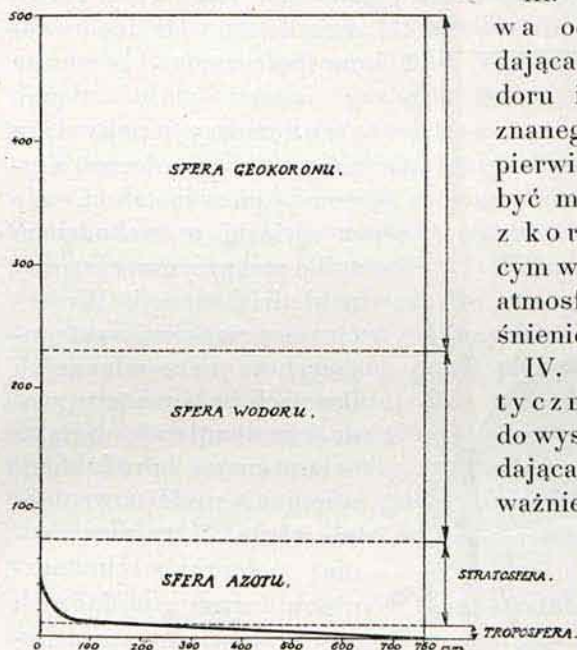
SKŁAD ATMOSFERY ZIEMSKIEJ PODŁUG A. WEGENERA.

Badania atmosfery zapomocą baloników wykazały, że temperatura atmosfery spada równomiernie do wysokości 11 km, na której wynosi przeciętnie —55°, następnie zaś do najwyższych osiągniętych wysokości (35 km) pozostaje na tym samym poziomie, a nawet nieco wzrasta.

Na zasadzie obserwacji wysokości, na których występuje zorza północna (powodowana promieniami katodowymi), dalej wysokości, na których poczynają świecić oraz gasną gwiazdy spadające oraz na zasadzie badań ich widma, jak również widma zorzy, dochodzą meteorologowie do wniosku, że atmosfera ziemską rozciąga się do wysokości około 500 km i że pod względem swej gęstości oraz składu rozpada się na cztery strefy, a mianowicie:

I. strefa dolna (troposfera) do wysokości 11 km, składająca się z azotu i tlenu, na której krańcu ciśnienie barometryczne spada do 150 mm,

II. stratosfera do wysokości 70—80 km, w której przeważa azot, przyczem na jej krańcach ciśnienie spada do 0,02 mm,



Rys. 68. Skład atmosfery ziemi.

III. sfera wodorowa od 75—230 km, składająca się przeważnie z wodoru i z domieszek nieznanego hipotetycznego pierwiastka geokoronu, być może identycznego z koronem, występującym w górnych warstwach atmosfery słonecznej; ciśnienie spada do 0,005 mm,

IV. sfera hipotetycznego geokoronu do wysokości 500 km, składająca się z tego przeważnie pierwiastka; ciśnienie spada od 0,0016 mm.

Te zmiany składu atmosfery ziemskiej w wyższych jej warstwach dają się wyrazić graficznie

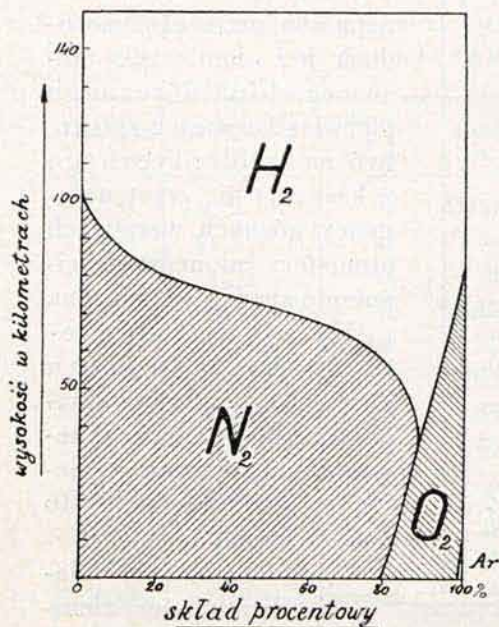
w następujący poglądowy sposób, przedstawiony na rys. 69.

Koron. Słońce posiada ostro odgraniczoną »chromosferę« ponad którą wznosi się lżejszy gaz, występujący w koronie słonecznej, przypuszczalnie składający się z nieznanego hipotetycznego pierwiastka koronu.

Mendelejew przypisywał temu pierwiastkowi, znacznie lżejszemu od wodoru, ciężar atomowy 0,4. W górnych warstwach atmosfery ziemskiej, powyżej 200 km, występuje prawdopodobnie ten sam hipotetyczny pierwiastek gazowy, nazwany geokoronem. Najnowsze jednak badania zdawałyby się wskazywać, że zarówno koron jak i geokoron nie są to nowe, nieznanne pierwiastki, a charakterystyczne linje widmowe, które im przypisywano, powstają w określonych warunkach w mieszaninie znanych oddawna pierwiastków.

CHARAKTER CHEMICZNY SKŁADNIKÓW.

Z wyjątkiem tlenu, wszystkie pozostałe (ważniejsze) składniki atmosfery cechuje bierność chemiczna. Argon, hel i neon



Rys. 69.

Wykres wykazujący zależność składu powietrza od wysokości nad poziomem morza.

wogóle nie wchodzi w żadne połączenia chemiczne z innymi pierwiastkami. Azot tworzy wprawdzie liczny szereg połączeń z innymi pierwiastkami, ale w związki te wchodzi on tylko pod przymusem, przy nakładzie energii. Wreszcie ze związków, występujących w nieco większych ilościach w powietrzu, woda oraz dwutlenek węgla są ostatecznymi produktami utlenienia wodoru, względnie węgla. Są to więc również połączenia chemiczne nieczynne, w których zasób wolnej energii chemicznej został sprowadzony do minimum.

Jedyny wyjątek stanowi tlen i to wyjątek ten dziwniejszy, że pierwiastek ten

łączy się nadzwyczaj pożądlwie prawie ze wszystkimi innymi pierwiastkami chemicznymi, tworząc z nimi związki przeważnie trudno lotne.

Istotnie wietrzenie wielu minerałów skorupy ziemskiej, w szczególności siarczków metali (np. pirytów FeS_2), zarówno jak i związków tlenku żelazawego (FeO), pochłania wielkie ilości tlenu z atmosfery. Uwzględniając to, należało oczekiwać, iż podczas długich okresów geologicznych cała ilość tlenu wolnego już dawno powinna by zniknąć z atmosfery.

Że do tego nie doszło, tłumaczy się tem, że w odległych epokach geologicznych skład chemiczny atmosfery ziemskiej był inny od obecnego. W okresie powstawania skorupy ziemskiej, atmosfera składała się najprawdopodobniej z azotu,

pary wodnej oraz dwutlenku węgla. Tlenu zawierała przypuszczalnie tylko bardzo małe ilości. W miarę ochładzania się skorupy ziemskiej, para wodna skraplała się na wodę, która pokryła znaczną część jej powierzchni. Odtąd zaczęło rozwijać się na ziemi życie roślinne. Rośliny pochłaniały z atmosfery dwutlenek węgla, redukując go na związki węglowe oraz wolny tlen, wracający do powietrza.

Wyżewy wulkaniczne dostarczały atmosferze coraz to nowych ilości dwutlenku węgla, rośliny redukowały je na wolny tlen oraz na węgiel, gromadzący się w formacjach osadowych pod postacią węgla kamiennego. Wolny tlen atmosferyczny według tego poglądu zawdzięczałby swe pochodzenie wyłącznie działalności organizmów roślinnych.

Pogląd ten, wypowiedziany poraz pierwszy w r. 1856 przez Koenego z Brukseli, znajduje swe uzasadnienie w tem, iż według obliczeń geologów, warstwy osadowe skorupy ziemskiej zawierają tak olbrzymie ilości węgla, pod postacią węgla kamiennego i brunatnego, że gdyby uległ on całkowicie spaleniu, pochłoniąłby całą ilość wolnego tlenu, znajdującego się w atmosferze.

⊗ Według innych uczonych tlen powstał w atmosferze wskutek dysocjacji tlenków metalicznych w wysokich temperaturach. ⊗

2. WŁASNOŚCI FIZYCZNE ORAZ CHARAKTER CHEMICZNY AZOTU. WIĄZANIE AZOTU ATMOSFERYCZNEGO.

WŁASNOŚCI FIZYCZNE.

Azot jest to, podobnie jak tlen i wodór, gaz bezbarwny, bez zapachu i smaku, o następujących cechach fizycznych:

temperatura krytyczna $t_k = -147,13^\circ$, temperatura wrzenia $t_w = -195,67^\circ$, temperatura krzepnięcia $t_t = -210,52^\circ$, zatem gaz ten skrapla się nieco trudniej od tlenu. Gęstość $d = 0,0012507$. Ciężar atomowy (CA) azotu wynosi 14,008, ciężar cząsteczkowy (M) = 28,016. Cząsteczka azotu składa się zatem z dwóch atomów.

CHARAKTER CHEMICZNY.

Pod względem chemicznym azot jest pierwiastkiem nieczynnym, biernym, który w zwykłej temperaturze nie wchodzi w po-

łączenia z żadnym innym pierwiastkiem. W temperaturach wysokich natomiast łączy się on dosyć energicznie z niektórymi metalami lekkimi, zwłaszcza z glinem, magnezem, wapniem i litem, tworząc t. zw. azotki, np. AlN , Mg_3N_2 , Ca_3N_2 , Li_3N . W tych warunkach wchodzi on w związki również i z pewnymi metaloidami, jak np. z tlenem, wodorem, borem, węglem i krzemem.

Drogami pośrednimi można jednak otrzymać połączenia azotu ze wszystkimi innymi pierwiastkami chemicznymi za wyjątkiem helu. Ze związków tych, połączenia organiczne, t. j. takie, które zawierają obok azotu przede wszystkim węgiel, odgrywają bardzo ważną rolę w życiu zwierząt i roślin. T. zw. związki białkowe, stanowiące główny składnik protoplazmy roślinnej i zwierzęcej, są niejako dźwigarami — właściwymi aktorami przejawów życiowych. Inne połączenia organiczne azotu odgrywają ważną rolę w technice, bądź jako cenne barwniki, bądź też jako środki lecznicze, lub substancje wybuchowe.

Ze względu na swą bierność chemiczną, azot jest zupełną antytezą tlenu, który już w zwykłej temperaturze łączy się bezpośrednio ze wszystkimi prawie pierwiastkami. Azot można by przeto nazwać pierwiastkiem arystokratycznym, w przeciwieństwie do plebejuszowskiego tlenu.

Ta bierność chemiczna azotu tłumaczy się tem, że większość związków azotu z innymi pierwiastkami ma charakter połączeń endoenergetycznych, względnie endotermicznych, to znaczy, że tworzeniu się ich z pierwiastków składowych towarzyszy pochłanianie znacznych ilości energii chemicznej. Związki te posiadają zatem większy zasób wolnej energii chemicznej, aniżeli wolny azot oraz pozostałe ich składniki. Dlatego też prawie wszystkie związki azotowe wykazują naturalną tendencję do samorzutnego rozkładu i wydzielania wolnego azotu. I odwrotnie, chcąc związać azot w jakiejkolwiek połączenia azotowe, musimy dokonać w tym celu znacznego nakładu pracy. Chociaż więc zasób wolnego azotu w powietrzu atmosferycznym jest, praktycznie biorąc, nieograniczony i wszędzie dostępny, to jednak połączenia azotowe są naogół dosyć kosztowne. Kilogram azotu w najtańszym związku azotowym, jakim jest syntetyczny amonjak, kosztuje mniej więcej 1,80 zł.

Nietrwałość związków azotowych, ich tendencja do samorzutnego całkowitego, względnie częściowego rozkładu, wa-

runkuje wielką ruchliwość atomów azotu w tych związkach oraz ich czynność chemiczną. Dlatego też nie jest dziełem czystego tylko przypadku, że związki azotowe stały się naturalnem, głównem podłożem i podścieliskiem przejawów życiowych, jak również nie przypadkowi, lecz celowemu doborowi przypisać należy to, że wszystkie niemal materje wybuchowe, stosowane do celów technicznych, a przedewszystkiem do celów militarnych, śmiertcionośnych, rekrutują się prawie wyłącznie ze związków azotowych.

AZOT CZYNNY.

R. J. Strutt stwierdził, że azot rozrzedzony, poddany wyładowaniom elektrycznym zamienia się na azot czynny, który już w zwykłej temperaturze łączy się z wieloma substancjami (np. z węglowodorami tworzy on cyjanowodór HCN, z rtęcią metaliczną tworzy azotek rtęci). Istota azotu czynnego nie jest dotychczas całkowicie wyjaśniona. Prawdopodobnie składa się on z pojedynczych atomów.

WIĄZANIE AZOTU W PRZYRODZIE.

Wobec wielkiej doniosłości związków azotowych dla procesów życiowych, zachodzących na powierzchni kuli ziemskiej z jednej strony oraz bardzo ograniczonych zasobów tych związków w wierzchnich warstwach skorupy ziemskiej z drugiej strony, wypada zapoznać się nam przynajmniej w najogólniejszych zarysach z temi procesami chemicznymi, które bezustannie zachodzą w przyrodzie, a które prowadzą do wiązania azotu atmosferycznego, czyli do zamiany azotu wolnego na jego połączenia, w szczególności zaś na połączenia azotu z tlenem.

Zaznaczyliśmy już poprzednio, że przeważna część związków azotowych posiada charakter wybitnie endotermiczny: Cechuje to zwłaszcza wszystkie jego połączenia tlenowe. Z tych połączeń tlenowych najprostszym jest tlenek azotu NO, którego ciepło powstawania wynosi — 21,6 Kal



W przeciwieństwie do tlenku azotu, najprostsze połączenie wodorowe azotu, czyli t. zw. amonjak NH_3 , jest związkiem słabo egzotermicznym



Dolne warstwy powietrza atmosferycznego zawierają stale

bardzo małe ilości wolnego wodoru, dochodzące zaledwie do 0,01%, nieco większe w krajach kulturalnych, zwłaszcza w okolicach fabrycznych, mniejsze w krajach podzwrotnikowych. Podczas wyładowań elektrycznych, zachodzących w atmosferze, część wodoru łączy się z azotem na amonjak, który opady atmosferyczne spłókują do górnych warstw gleby.

W wysokiej temperaturze iskier elektrycznych, przebijających podczas burz grube warstwy powietrza, drobne ilości azotu ulegają spalaniu na tlenek azotu NO, który następnie utlenia się na wyższe tlenki, spłókiwane wodami deszczowymi do gleby.

Drogą opadów atmosferycznych jeden hektar powierzchni ziemskiej otrzymuje w ciągu roku od 2 do 20 kg azotu w postaci amonjaku oraz tlenków azotu. Na 1 km² wyniosłoby to przeciętnie około 1000 kg czyli 1 tonnę azotu chemicznie związanego. Przeto stała część powierzchni kuli ziemskiej otrzymuje tą drogą rocznie około 10⁸ tonn azotu związanego, czyli mniej więcej $\frac{1}{40\,000\,000}$ azotu wolnego, zawartego w atmosferze.

Te ilości związków azotowych, dostarczanych glebie przez opady atmosferyczne, nie wystarczają zupełnie na pokrycie zapotrzebowania tych związków przez vegetację roślinną. Zależnie od rodzaju roślin, czy to dziko rosnących, czy też uprawnych oraz zależnie od bujności ich wzrostu, pobierają one z 1 hektara gleby corocznie od 50 do 250 kg azotu związanego. Powstaje przeto roczny niedobór azotu związanego, wynoszący od 30 do 230 kg na 1 hektar.

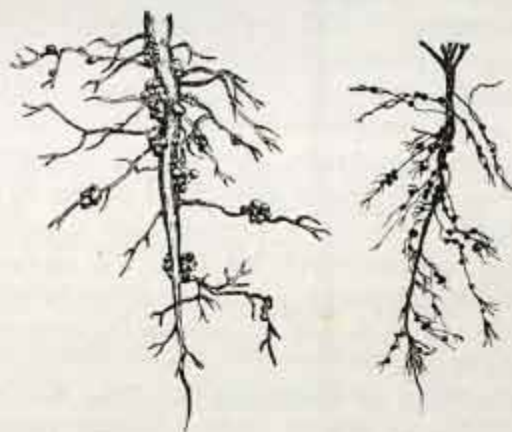
Przyjmując, że pewna część azotu związanego, zawartego w roślinach, wraca z powrotem do gleby pod postacią korzeni, liści spadających, wreszcie nawozów stajennych, otrzymamy mimo to znaczny deficyt, wynoszący co najmniej sto kilogramów na hektar.

Deficyt ten znajduje naturalne pokrycie w procesach biochemicznych, zachodzących w warstwach gleb uprawnych, a polegających na wiązaniu, t.j. utlenianiu wolnego azotu atmosferycznego przez pewne drobnoustroje.

Znakomity chemik francuski Berthelot stwierdził w r. 1885, że gleby uprawne, zwłaszcza gliniaste, wiążą z powietrza znaczne ilości azotu. Dowiódł on zarazem, że tę pracę utleniania azotu wykonują pewne drobnoustroje, rozwijające się w glebach próchnicowych. W dziesięć lat później botanik

rosyjski S. Winogradzki (1895) odkrył w glebie pewien rodzaj bakterij beztlenowych, nazwanych przezeń *Clostridium Pasteurianum*, które kosztem energii chemicznej, czerpanej z próchnicy, przyswajały wolny azot powietrza, utleniając go na połączenia tlenowe. W roku zaś 1901, holenderski bakterjolog M. W. Beyerinck, odkrył inny rodzaj bakterij tlenowych, nazwanych przez niego *Azotobacterem*, które rozwijają się w górnych warstwach gleb próchnicowych i w wyższym jeszcze stopniu posiadają zdolność utleniania wolnego azotu powietrza kosztem energii chemicznej, czerpanej z próchnicy, czyli ze związków organicznych, powstałych przez częściowy rozkład resztek roślinnych i zwierzęcych.

Jednocześnie niemal z Berthelotem wykazali dwaj niemieccy chemicy rolni H. Hellriegel i H. Wilfahrt (wr. 1886), a niezależnie od nich botanik nasz Adam Prażmowski (1890), że rośliny motylkowe posiadają w wysokim stop-



Rys. 70.

Symbioza bakterij azotowych z roślinami;
t. zw. brodawki korzeniowe.

niu zdolność przyswajania wolnego azotu atmosferycznego, a to dzięki pewnym bakterjom, które rozwijają się na ich korzeniach i tworzą t. zw. brodawki korzeniowe, opisane już w r. 1687 przez Malpighiego. Bakterje te wyodrębnił następnie Beyerinck i nazwał je *Bacillus radicola*, czyli bakterjami korzeniowymi.

Dla przekonania jak doniosłą rolę odgrywają owe bakterje

korzeniowe w procesie wiązania wolnego azotu atmosferycznego, wystarczy przytoczyć, że według doświadczeń Schultze-go z Lupitz, przez uprawę łubinu niebieskiego na gruntach piaszczystych do 190 kg wolnego azotu przechodzi w związki organiczne, a przez uprawę grochu do 220 kg azotu na 1 hektar roli uprawnej.

Azotobactery oraz bakterje korzeniowe są przeto głównymi wytwórcami związków azotowych z wolnego azotu atmosferycznego.

Pochodzenia organicznego, bakterjalnego są niewątpliwie niewielkie ilości mineralnych związków azotowych, stale występujące w górnych warstwach skorupy ziemskiej pod postacią saletry potasowej (KNO_3), saletry chilijskiej czyli sodowej (NaNO_3) oraz saletry wapniowej ($\text{Ca/NO}_{3/2}$). Sole te, jako bardzo łatwo rozpuszczalne w wodzie, wypłukują się szybko opadami atmosferycznymi i przenoszą za pośrednictwem rzek i strumieni do oceanów. Tylko w szczególnych warunkach klimatycznych, a mianowicie w niektórych okolicach bezdeszczowych, zdołały się nagromadzić z biegiem czasu większe ilości saletry.

Pokłady saletry sodowej występują najobficiej w Chili pomiędzy 18 a 27° szerokości południowej, pomiędzy Quebrada de Camarones i Quebrada de Carzival na płaskowzgórzu pustynnym, ciągnącym się w odległości 55 do 75 km od wybrzeża morskiego. Saletra występuje tam w pokładach zwanych »caliche«, zawierających od 17 — 50% azotanu sodu, od 20 — 40% chlorku sodowego, a także zmienne ilości siarczanów potasu i wapnia, różnych soli magnezowych oraz soli kwasów jodowego i borowego.

Już sama obecność w warstwach »caliche« soli kamiennej, gipsu, soli magnezowych oraz soli jodowych, wskazuje na ich pochodzenie morskie. Najprawdopodobniej powstały one wskutek rozkładu wodorostów i tangów, wyrzucanych na brzeg przez fale morskie.

O technicznych sposobach wiązania azotu atmosferycznego pomówimy nieco później.

3. ZWIĄZKI AZOTU Z WODOREM.

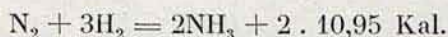
AMONJAK.

Azot tworzy z wodorem szereg połączeń, z których najważniejszy jest amonjak NH_3 , substancja gazowa, o charak-

terystycznym ostrym zapachu. Jest to gaz bardzo łatwo skraplający się, którego temperatura krytyczna $t_k = +132,4^\circ$, ciśnienie krytyczne $p_k = 112$ atmosfer, temperatura wrzenia $t_w = -33,4^\circ$, temperatura krzepnięcia $t_t = -77,73^\circ$. Skroplony amonjak jest cieczą bezbarwną, znacznie lżejszą od wody ($d=0,638$), o wysokim cieple parowania, wynoszącym 301,8 Kal na 1 kg amonjaku.

Skroplenia amonjaku po raz pierwszy dokonał Faraday zapomocą ogrzewania związku amonjaku z chlorkiem srebra w zalutowanej rurce szklanej, zgiętej kolankowo (por. str. 134).

Jak już poprzednio wspomnieliśmy, amonjak jest jednym z nielicznych egzotermicznych związków azotu, jego ciepło powstawania wynosi bowiem



Może on zatem powstawać bezpośrednio z azotu i wodoru w zwykłych warunkach. Również w wyższych temperaturach dwa te pierwiastki łączą się ze sobą, lecz niezupełnie oraz bardzo powoli. Katalizatory, zwłaszcza metaliczny osm, platyna, nikiel oraz żelazo, przyspieszają znakomicie ten proces. Zwiększenie ciśnienia zwiększa natomiast wydajność tej reakcji.

Na tych właściwościach polega opracowana na kilka lat przed wojną przez Habera metoda technicznego otrzymywania amonjaku z wolnego wodoru i azotu.

SYNTEZA AMONJAKU.

⊗ Sposób technicznego otrzymywania amonjaku zapomocą jego syntezy z pierwiastków stanowi jeden z pouczających przykładów zastosowania praw mechaniki chemicznej do procesów fabrycznych. W danym przypadku reakcja:



jest całkowicie odwracalna. Skoro oznaczmy ciśnienie cząstkowe azotu przez a , ciśnienie cząstkowe wodoru przez b , ciśnienie cząstkowe amonjaku przez c , wówczas na zasadzie prawa równowagi chemicznej otrzymamy następujące równanie:

$$\frac{a b^3}{c^2} = \text{stałej} = K. ^1) \quad \otimes$$

¹⁾ To nader doniosłe prawo będzie szczegółowo omówione w końcu niniejszego wykładu, w rozdziale poświęconym równowadze chemicznej.

⊗ Przypuśćmy, że użyliśmy do reakcji mieszaniny, zawierającej azot i wodór w tym samym stosunku objętościowym, w jakim oba te gazy łączą się ze sobą, czyli w stosunku 1:3. Dalej oznaczmy zawartość amonjaku w mieszaninie gazów, powstałej wskutek reakcji, w procentach objętościowych przez X . Wtedy mieszanina ta zawierać będzie w stanie równowagi:

$$\begin{aligned} & X \% \text{ objętościowych } \text{NH}_3 \\ & \frac{1}{4} (100 - X) \% \text{ objętościowych } \text{N}_2 \\ & \frac{3}{4} (100 - X) \% \text{ objętościowych } \text{H}_2. \end{aligned}$$

Znając zaś skład mieszaniny, łatwo obliczyć możemy na zasadzie prawa Daltona ciśnienia cząstkowe składników (por. str. 107). ⊗

⊗ Więc

$$\begin{aligned} a &= \frac{1}{4} \frac{P(100 - X)}{100} \\ b &= \frac{3}{4} \frac{P(100 - X)}{100} \\ c &= \frac{P X}{100} \end{aligned}$$

(jeżeli przez P oznaczmy ciśnienie ogólne mieszaniny gazowej).

Wprowadzając te wielkości do zasadniczego równania równowagi, otrzymamy:

$$\frac{3^3}{4^4 \cdot 100^2} \cdot \frac{P^2 (100 - X)^4}{X^2} = K.$$

Doświadczenie poucza, że X pod ciśnieniami niewiele większymi od 1 atmosfery jest wielkością tak małą, że można ją pominąć w porównaniu z liczbą tak wielką, jak 100. ⊗

⊗ Możemy wówczas uprościć powyższe równanie i otrzymamy:

$$\frac{P^2}{X^2} = \frac{4^4}{3^3 \cdot 100^2} \cdot K$$

czyli, że pod niewielkimi ciśnieniami stosunek

$$\frac{X}{P} = \text{stała},$$

z czego wynika, że %-owa ilość otrzymanego amonjaku (X) wzrastać powinna w miarę wzrostu ciśnienia ogólnego mieszaniny (P), w stałej temperaturze.

Natomiast wraz ze wzrostem temperatury ilość otrzymane-

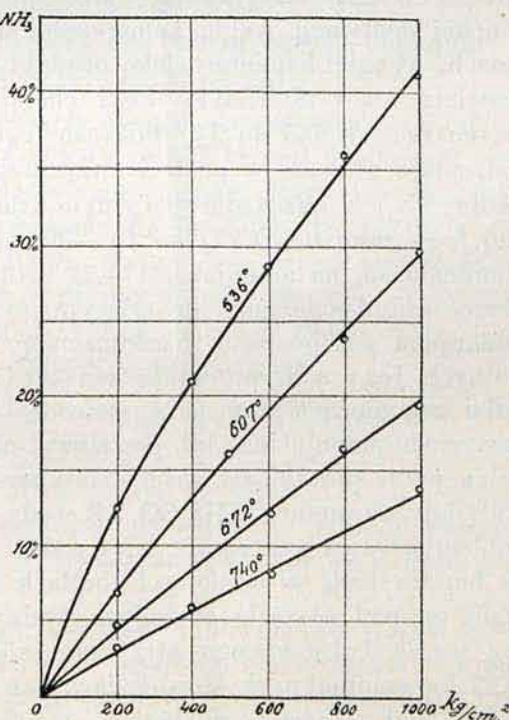
go amonjaku szybko maleje, ponieważ reakcja syntezy amonjaku jest egzotermiczna. [X]

[X] W istocie badania Habera i jego uczniów Rossignola i van Oordta, a także Nernsta i Josta potwierdziły w zupełności ten postulat teorii, jak to wynika z następującej tabliczki:

Ciśnienie	Procent otrzymanego amonjaku w temperaturze:			
	550°	650°	750°	850°
1 atmosf.	0,07%	0,03%	0,016%	0,009%
100 »	6,7 »	3,02»	1,54 »	0,874»
200 »	11,9 »	5,71»	3,0 »	1,68 » [X]

[X] Z przytoczonych powyżej danych wynika, że największą wydajność amonjaku otrzymuje się w jak najniższej temperaturze i pod możliwie najwyższym ciśnieniem. Przy pomocy katalizatorów można jednak osiągnąć dostateczną szybkość przemiany już w niskich temperaturach. Najprostszym katalizatorem jest żelazo, otrzymane zapomocą odtlenienia. Jeszcze energiczniej działają mieszaniny kilku katalizatorów, np. niklu z molibdenem. [X]

[X] Fabryka Badeńska wykonywa ten proces w temperaturze 510° pod ciśnieniem 200 atmosfer, uzyskując wydajność około 6% amonjaku. Produkt ten ulega skropleniu, a niezwią-



Rys. 71.

Wydajność syntezy amonjaku w różnych temperaturach i pod różnymi ciśnieniami.

zany azot i wodór wracają do komory reakcyjnej i znów wstępują w reakcję. W ten sposób faktycznie wydajność reakcji doprowadza się do 100%. ☒

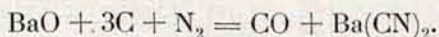
☒ G. Claude zwiększył ciśnienie do 1000 atmosfer, doprowadzając wydajność amoniaku do 40% w temperaturze 536° (zamiast 12% pod ciśnieniem 200 atmosfer.). W tych warunkach reakcja odbywa się tak szybko, że wydzielające się skutki reakcji ciepło wystarcza do utrzymania temperatury mieszaniny na stałym poziomie i ogrzewanie zzewnątrz staje się zbędne. ☒

INNE SPOSOBY OTRZYMYWANIA AMONJAKU.

1. Inne nader obfite źródło otrzymywania amoniaku w technice stanowiły oddawna i dziś jeszcze stanowią t. zw. wody pogazowe, otrzymywane jako produkt uboczny podczas suchej destylacji węgla kamiennego w gazowniach i koksowniach. Węgiel kamienny, jako produkt pochodzenia roślinnego, zawiera stale niewielkie ilości chemicznie związanej azotu, wynoszące od 0,3 do 3%. Podczas jego suchej destylacji azot pozostaje głównie w postaci związanej w koksie oraz jako azot wolny (N_2) w gazie destylacyjnym (razem około 80% całkowitej jego zawartości). Tylko 10—20% azotu zawartego w węglu zamienia się na amoniak i 1—2% azotu na cyjanowodór HCN. Przez chłodzenie gazu destylacyjnego można otrzymać część amoniaku pod postacią rozcieńczonego wodnego roztworu nie-lotnych jego soli, pozostałą zaś część wydobywa się z gazu albo zapomocą wymywania go wodą i otrzymuje się wtedy t. zw. wodę amoniakalną lub pogazową, albo też przepuszczaniem gazu przez płóeczki z kwasem siarkowym, przyczem otrzymuje się siarczan amonu $(NH_4)_2SO_4$. Z wody amoniakalnej zapomocą oddestylowania otrzymuje się wolny amoniak, sprzedawany w handlu bądź w stalowych butlach lub szklanych balonach, bądź też pod postacią stężonych wodnych roztworów. Na 100 kg węgla koksowanego otrzymuje się w gazowniach około 0,22 kg amoniaku, w koksowniach zaś 0,30—0,36 kg.

2. Dalej tlenki niektórych metali, zmieszane z węglem i ogrzane w atmosferze azotu do wysokiej temperatury, wiążą jednocześnie azot i węgiel, tworząc cyjanki, z których przez gotowanie z wodą łatwo otrzymać amoniak.

Najłatwiej reaguje w ten sposób tlenek baru. Podczas ogrzewania z węglem do 1000° reaguje on dosyć szybko z azotem według równania:

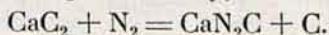


Otrzymany cyjanek baru podczas ogrzewania z wodą do 100° ulega rozkładowi, tworząc amonjak w myśl równania:



3. Szerokie zastosowanie praktyczne znalazły sposoby otrzymywania amonjaku z cyjanamidu wapnia, opracowane przez Franka i Caro oraz przez Polzeniusa. Polegają one na ogrzewaniu węgla wapniowego (karbidu) w atmosferze azotu do temperatury 1000°.

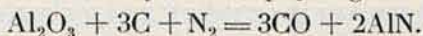
W warunkach tych powstaje cyjanamid podług reakcji:



Pod działaniem wody związek ten tworzy wprost amonjak:



⊗ 4. Najprostszy wreszcie sposób otrzymywania amonjaku polega na rozkładzie azotków w metalu pod działaniem wody. Serpek użył do tego azotek glinu, który można łatwo otrzymać zapomocą ogrzewania tlenku glinu (bauksytu) z węglem, w powietrzu do 1000°. Następuje wówczas jednocześnie odłączenie tlenku glinu zapomocą węgla i łączenie się powstałego glinu z azotem, w myśl następującego równania:



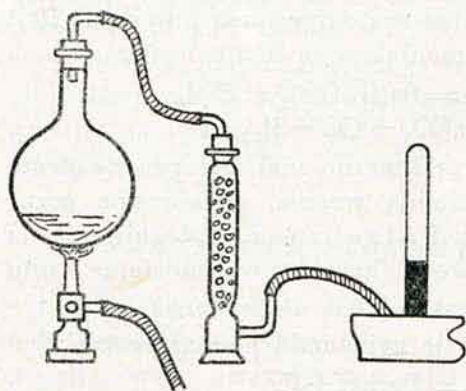
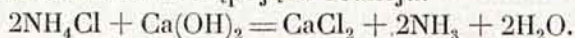
Powstały wskutek reakcji azotek glinu rozkłada się pod działaniem wody bardzo łatwo:



Jako produkt uboczny powstaje podczas tej reakcji wodortlenek glinu, nadający się znakomicie do fabrykacji glinu metalicznego. ⊗

5. W laboratorium amonjak otrzymujemy bądź z balonów (w których związek ten znajduje się w stanie skroplonym), bądź ze steżonych roztworów, przez ich ogrzewanie i suszenie gazu zapomocą wapna palonego lub wapna sodowanego, bądź wreszcie ze stałych połączeń amonjaku z kwasami, zwanych solami amonowymi. Najbardziej znaną solą amonową jest t.zw. salmiak, czyli chlorek amonowy.

W celu otrzymania amonjaku ogrzewamy salmiak z wapnem gaszonem w kolbie, jak to przedstawiono na rys. 72. Podczas ogrzewania zachodzi następująca reakcja:



Rys. 72.

Otrzymywanie amonjaku z salmiaku
i wapna gaszonego.

Otrzymany gaz suszy się w »wieży«, zawierającej wapno sodowane i zbiera w cylindrze nad rtęcią. W podobny sposób zachowują się także i inne sole amonowe, np. siarczan amonowy, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Z amonjakiem spotykamy się bardzo często w życiu codziennem. Pochodzi to stąd, że resztki roślinne i zwierzęce, ulegając procesom rozkładu

gnilnego, wydzielają azot zawarty w związkach białkowych oraz innych organicznych połączeniach azotowych, przeważnie pod postacią gazowego amonjaku. Dlatego też w miejscach ustępowych, w stajniach oraz na śmietnikach często uderza nas woń amonjaku.

WŁASNOŚCI FIZYCZNE AMONJAKU.

Z własności fizycznych amonjaku zasługuje na uwagę przede wszystkim niezwykła jego rozpuszczalność w wodzie. W temperaturze pokojowej oraz pod ciśnieniem atmosferycznym 1 objętość wody rozpuszcza około 800 objętości amonjaku, czyli około 60% w stosunku do swego ciężaru, w temperaturze zaś 0° 1176 objętości amonjaku. Tę wielką rozpuszczalność amonjaku w wodzie można uwidocznic zapomocą następującego dosyć efektownego doświadczenia:

☒ Suchą kolbę napełniamy amonjakiem i zatykamy korkiem gumowym, przez który przeprowadzona jest rurka szklana z nasadką gumową, zamkniętą ściskaczem. Koniec rurki zanurzamy do naczynia, zawierającego wodę, zabarwioną roztworem lakmusu i kroplą kwasu na czerwono (rys. 73). Po otwarciu

ściskacza woda gwałtownie wlewa się do kolby, tworząc efektowną fontannę. Jednocześnie czerwony roztwór lakmusa zabarwia się na niebiesko. ☒

Rozpuszczalność amonjaku w wodzie jest o wiele większa od rozpuszczalności innych gazów, jak to widać z następującego zestawienia, podającego objętości różnych gazów, rozpuszczające się w temperaturze 0° oraz pod ciśnieniem 1 atmosfery w 100 objętościach wody.

100 objętości wody rozpuszcza w temperaturze 0° oraz pod ciśnieniem 760 mm Hg:

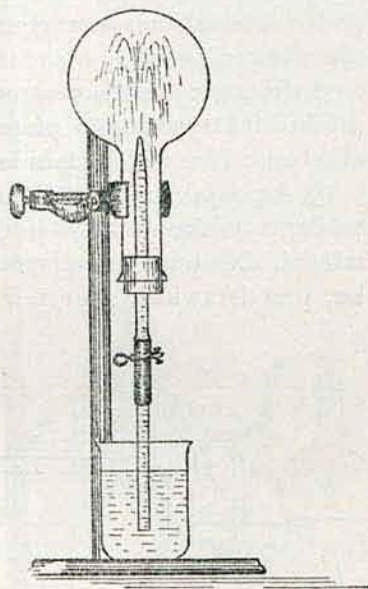
O ₂	—	4,91	objęt.
N ₂	—	2,36	»
powietrza	—	2,92	»
H ₂	—	2,15	»
CO	—	3,54	»
CO ₂	—	171,0	»
NH ₃	—	117600,0	»

Fakt, że amonjak rozpuszcza się w wodzie 1000 do 50000 razy obficie, aniżeli inne gazy, wskazuje na to, że nie mamy tu do czynienia ze zwykłym procesem fizycznego wchłaniania danego gazu przez wodę. Istotnie zachodzi w tym przypadku proces chemicznego łączenia się amonjaku z wodą, proces wyrażający się równaniem:



wskutek czego powstaje nowy nietrwały związek chemiczny NH₄(OH), zwany wodorotlenkiem amonowym. Dowodzą tego znaczne ilości ciepła, wywiązujące się podczas procesu wchłaniania amonjaku przez wodę oraz inne dane natury czysto chemicznej, o których pomówimy obszerniej w przyszłości.

☒ Ciekły amonjak jest dobrym rozpuszczalnikiem. Według badań Franklina i Krausa rozpuszcza on doskonale niektóre metale (potasowce), metaloidy, jak jod, siarkę i inne oraz sole, zwłaszcza sole srebra, nadto chlorki i jodki innych metali. Roztwory metali w amonjaku zabarwione są w stężonym

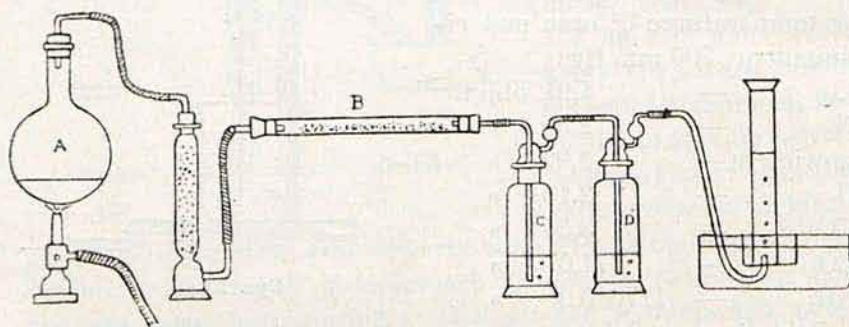


Rys. 73.
Rozpuszczalność amonjaku
w wodzie.

stanie na kolor ciemno-czerwony, w większym zaś rozcieńczeniu są one koloru niebieskiego. Po odparowaniu amonjaku otrzymuje się metal w pierwotnym stanie. Dowodzi to, że podczas rozpuszczania metali w amonjaku nie zachodzi reakcja chemiczna. ☒

☒ Roztwory soli w amonjaku są dobrymi przewodnikami prądu elektrycznego i ulegają pod wpływem prądu rozkładowi elektrolitycznemu, podobnie jak roztwory wodne. ☒

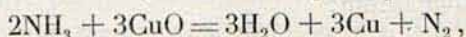
☒ Amonjak jest środkiem odtleniającym, ponieważ zawiera wodór. Wskutek tego odtlenia on niektóre tlenki, np. tlenek miedzi. Na tem polega sposób otrzymywania azotu z amonjaku, przedstawiony na rys. 74. Amonjak otrzymany przez ogrze-



Rys. 74.

Otrzymywanie azotu zapomocą utlenienia amonjaku.

wanie stężonego roztworu w kolbie A i osuszony w wieży zapomocą wapna palonego, przechodzi do ogrzanej rurki B, zawierającej tlenek miedzi, CuO. Tutaj odbywa się reakcja

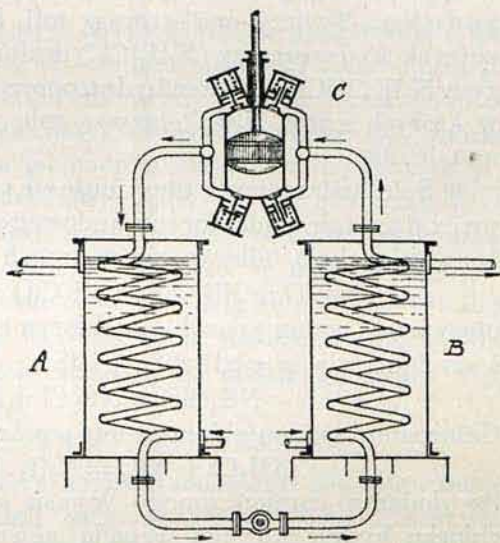


wskutek której powstaje wolny azot. Zbieramy go w cylindrze, zanurzonym w wannie pneumatycznej, napełnionej wodą. ☒

ZASTOSOWANIA.

Zarówno wolny amonjak, jak i jego połączenia, zwłaszcza sole amonowe, posiadają liczne zastosowania praktyczne. Wolny amonjak stosuje się przeważnie do otrzymywania sztucznego zimna, a zastosowanie to polega z jednej strony na niskiej jego temperaturze wrzenia, $t_w = -33,4^\circ$ pod ciśnieniem 1 at-

mosfery, z drugiej zaś strony, na znacznem jego cieple parowania, wynoszącym 301,8 Kal na 1 kg. Jeśli przeto poddać ciekły amonjak szybkiemu parowaniu, to ochładza się on do temperatury $-33,4^{\circ}$, odbierając otaczającemu środowisku znaczne ilości ciepła. W ten sposób można z łatwością zamrozić wodę, czyli otrzymać sztuczny lód. Na zasadzie tej opiera się również urządzenie sztucznych chłodzi, stosowanych na wielką skalę w rzeźniach, przy konserwacji mięsa. W tym celu dosyć stężone wodne roztwory soli ochładza się ciekłym amonjakiem do temperatury -10° do -20° , a następnie zapomocą rur żelaznych rozprowadza po danem pomieszczeniu, obniżając jego temperaturę zależnie od szybkości krążenia dożądanego poziomu. Załączony rysunek 75 przedstawia w sposób schematyczny przekrój zasadniczego urządzenia takiej maszyny oziębiającej, składającej się z pompy ssąco-tłoczącej *C* oraz z dwóch węzownic żelaznych, umieszczonych w dwóch rezerwuarach *A* i *B*. W pierwszej z tych węzownic, umieszczonej w rezerwuarze *A*, amonjak poddany ciśnieniu oraz ochłodzeniu ulega skropleniu, w drugiej zaś, w rezerwuarze *B* skroplony amonjak szybko paruje, odbierając ciepło roztworowi soli.



Rys. 75.

Schematyczny rysunek amonjakalnej maszyny oziębiającej.

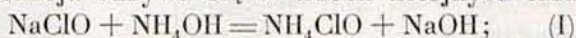
Z połączeń amonjaku najważniejsze są jego sole, a mianowicie siarczan amonowy $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, azotan amonowy NH_4NO_3 i salmiak NH_4Cl , znajdujące szerokie zastosowanie praktyczne, pierwszy jako doskonały nawóz azotowy, stosowany w coraz większych ilościach w rolnictwie, drugi zaś poczęści również jako nawóz azotowy, przeważnie jednak jako surowiec do wyrobu materiałów wybuchowych, używanych w górnictwie.

HYDRAZYNA NH_2NH_2 .

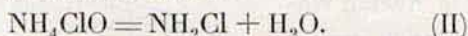
Prócz amonjaku azot tworzy z wodorem jeszcze dwa inne połączenia, jedno zwane hydrazyną NH_2NH_2 oraz drugie, zwane kwasem azotowodorowym, azotowodorem albo trójazotkiem wodoru N_3H . Hydrazyna, będąca cieczą wrzącą w temperaturze $+113,5^\circ$, a krzepnącą w temperaturze $+1,4^\circ$, posiada skład chemiczny wyrażający się wzorem NH_2NH_2 . Jest to zatem połączenie dwóch atomów azotu z czterema atomami wodoru, odgrywa ono ważną rolę w chemii organicznej.

⊗ Podobnie jak amonjak, hydrazynę cechują własności zasadowe. Tworzy ona szereg soli hydrazonowych, np. dwuchlorek hydrazonowy $(\text{N}_2\text{H}_6)\text{Cl}_2$ (czyli dwuchlorowodorek hydrazyny $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$), siarczan hydrazonowy $(\text{N}_2\text{H}_6)\text{SO}_4 [= \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$, w których grupa N_2H_6 odgrywa rolę jakby dwuwartościowego metalu. ⊗

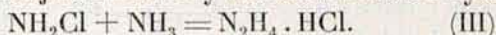
⊗ Sole hydrazonowe otrzymuje się podług reakcji Raschiga przez działanie podchlorynu sodowego NaClO na amonjak. Złożona ta reakcja odbywa się w trzech kolejnych fazach:



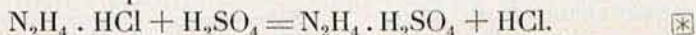
otrzymany w ten sposób podchloryn amonowy łatwo traci wodę i zamienia się w chloroamid:



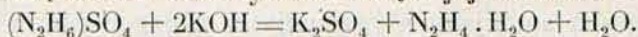
Chloroamid z amonjakiem tworzy wreszcie chlorek hydrazonowy:



Po dodaniu rozcieńczonego kwasu siarkowego do roztworu chlorku hydrazonowego wypada siarczan hydrazonowy, jako sól trudno rozpuszczalna w wodzie:



⊗ Podobnie jak sole amonowe podczas ogrzewania z mocnymi zasadami (wodorotlenkiem potasu, sodu, wapnia) wydzielają wolny amonjak, tak sole hydrazonowe wydzielają hydrazynę, którą można oddestylować dzięki jej lotności:



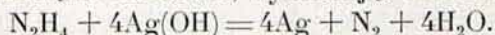
Jak wynika z tego równania reakcji, wodzian hydrazonowy oddaje wodę znacznie trudniej niż wodorotlenek amonowy, $\text{NH}_4(\text{OH})$. Dlatego też chcąc otrzymać bezwodną hydrazynę, odpowiada jąca wzorowi N_2H_4 , należy oddestylować jej wodzian nad bezwodnym wodorotlenkiem sodowym, albo lepiej — nad tlenkiem baru. ⊗

⊗ Hydrazyna, jak wszystkie zasady dwuwartościowe, tworzy dwa szeregi soli:

szeręg soli obojętnych, np. $\text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$, $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$ i t. p. i

szeręg soli zasadowych, np. $\text{N}_2\text{H}_6(\text{OH})\text{Cl}$, $\text{N}_2\text{H}_6(\text{OH})\text{NO}_3$. ⊗

⊗ Hydrazyna posiada własności mocno odtleniające. Łatwo odtlenia ona związki srebrne, wydzielając srebro i wolny azot:

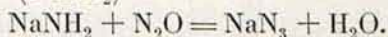


Na ścianach probówki otrzymuje się wtedy piękne zwierciadło srebrne. ⊗

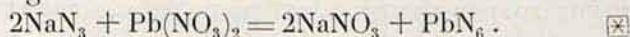
KWAS AZOTOWODOROWY N_3H .

Kwas azotowodorowy N_3H jest cieczą bezbarwną, o nieprzyjemnej woni, wrzącą w temperaturze $+37^\circ$, krzepnącą zaś w temperaturze -80° . Skład chemiczny tego wysoce endotermicznego, zatem wybuchowego związku wyraża się wzorem N_3H . Obszerniej omawia go chemja związków organicznych.

⊗ Kwas azotowodorowy, otrzymany po raz pierwszy przez Curtiusa, jest w stanie wolnym niesłychanie wybuchowy i dlatego może być otrzymywany tylko w małych ilościach. Sole jego natomiast, zwane azydkami, są znacznie trwalsze i mogą być otrzymane w większych ilościach. Sól sodową otrzymuje się technicznie działaniem podtlenku azotu (N_2O) na amid sodowy (NaNH_2)



Przez dodanie do roztworu azydku sodowego soli ołowiowych otrzymuje się osad trudno rozpuszczalnego w wodzie azydku ołowiowego



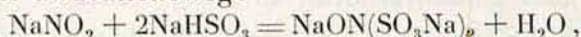
⊗ Azydki metali (czyli sole kwasu azotowodorowego), w szczególności zaś azydek ołowiowy PbN_6 , łatwo wybuchają od uderzenia. Z tego względu znajdują one zastosowanie jako detonatory. Nazwa ta oznacza materiały wybuchowe, wybuchające od uderzenia i wywołujące swoim wybuchem eksplozję właściwych materiałów wybuchowych (pyroksyliny, dynamitu i t. p.). ⊗

HYDROKSYLOAMINA NH_2OH .

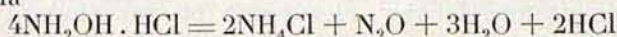
Podczas redukcji tlenków azotu (z wyjątkiem podtlenku) w kwaśnych roztworach powstaje stale, chociaż przeważnie

w niewielkich ilościach hydroksyloamina. Została ona odkryta przez *Lossen*a w r. 1865. Jest to ciało stałe koloru białego, topiące się w temperaturze 33° i wrzące w 58° pod ciśnieniem 22 mm Hg. Już poniżej swej temperatury topnienia hydroksyloamina zaczyna się rozkładać, a w 130° nawet wybucha.

Obecnie otrzymuje się ją z azotynu i kwaśnego siarczynu sodowego, przyczem tworzy się początkowo sól kwasu hydroksyloamino-dwusulfonowego



którą rozcieńczone kwasy rozszczepiają na sól hydroksyloaminy i kwaśny siarczan sodowy NaHSO_4 . Hydroksyloamina jest związkiem o charakterze zasadowym, słabszym znacznie od amonjaku, dlatego też sole jej wykazują w roztworach wodnych odczyn kwaśny. W handlu znajduje się hydroksyloamina głównie pod postacią soli, chlorowodoru, rozpuszczalnego w alkoholu i rozpadającego się podczas ogrzewania według równania



czem różni się od chlorku amonu NH_4Cl czyli salmiaku, który przy ogrzewaniu sublimuje. Hydroksyloamina jest silnym środkiem redukcyjnym, utlenia się już na powietrzu z wydzielaniem tlenków azotu przy jednoczesnym podniesieniu temperatury.

4. POJĘCIE WARTOŚCIOWOŚCI. BUDOWA CHEMICZNA.

Zanim przejdziemy do omawiania tlenowych połączeń azotu, musimy się zapoznać z pojęciem teoretycznym, które odgrywa bardzo ważną rolę w chemii. Jest nim pojęcie wartościowości atomów, wprowadzone do nauki w r. 1858 przez młodego, przedwcześnie zmarłego chemika angielskiego *Coupera*, a niezależnie od niego, nieco później, przez wybitnego niemieckiego chemika — organika prof. *Kekulego*. Istota tego pojęcia polega na następującem.

Widzieliśmy, że tlen tworzył z wodorem typowe dla niego połączenie zwane wodą, którego skład atomowy wyrażał się wzorem H_2O . Podobnie azot tworzył z wodorem, jako najbardziej charakterystyczny dla niego związek, amonjak, połączenie o składzie atomowym NH_3 .

Jeśli do tych dwóch faktów dodamy jeszcze, że połączenie chloru z wodorem wyraża się wzorem HCl , a najprostszy zwią-

zek węgla z wodorem wzorem CH_4 , to otrzymamy następujący szereg połączeń wodorowych:

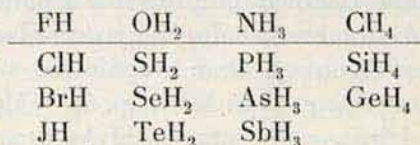


wskazujący, że pojedyncze atomy różnych pierwiastków okazują w różnym stopniu zdolność łączenia się z pewną określoną, charakterystyczną dla nich liczbą atomów wodoru. Zdolność tę zwiemy wartościowością. Z przytoczonych wzorów wynika, że jeden atom chloru jest tyle wart, co jeden atom wodoru, jeden atom tlenu — tyle co dwa atomy wodoru, jeden atom azotu — tyle co trzy atomy wodoru, wreszcie jeden atom węgla — tyle co cztery atomy wodoru.

Chlor i wodór są zatem pierwiastkami jednowartościowymi, tlen — dwuwartościowym, azot — trójwartościowym, węgiel — czterowartościowym.

Wcześniej już, w pobieżnym przeglądzie ważniejszych pierwiastków zaznaczyliśmy, iż można je podzielić na szereg grup czyli rodzin, których poszczególne człony posiadają pewne analogiczne cechy i właściwości. A więc metaloidy podzieliliśmy na cztery główne grupy, zwane chlorowcami, tlenowcami, azotowcami oraz węglowcami, ponieważ pierwiastki wchodzące w skład tych grup wykazywały pewne podobieństwo do chloru, tlenu, azotu i węgla.

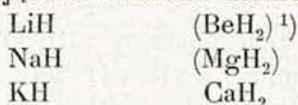
Wyraża się ono przedewszystkiem w podobieństwie składu atomowego ich połączeń, zwłaszcza połączeń wodorowych. Pomienione pierwiastki tworzą bowiem z wodorem następujące połączenia, analogiczne do połączeń wodorowych chloru, tlenu, azotu i węgla, a mianowicie:



Wynika stąd, że wszystkie chlorowce są podobnie jak chlor jednowartościowe, wszystkie tlenowce — dwuwartościowe, wszystkie azotowce — trójwartościowe, wszystkie zaś węglowce czterowartościowe.

Metale nieszlachetne, podobnie jak metaloidy dzielimy na trzy grupy zwane potasowcami, wapniowcami oraz glinowcami. Podobieństwo poszczególnych członów tych grup wyraża się

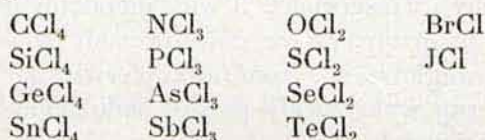
również przedewszystkiem w typie ich połączeń z wodorem. Znamy bowiem wodorowe połączenia tych pierwiastków, wyrażające się następującymi wzorami atomowymi:



Z wzorów tych wynika, że potasowce są względem wodoru tak samo jednowartościowe, jak i chlorowce, wapniowce zaś—dwuwartościowe.

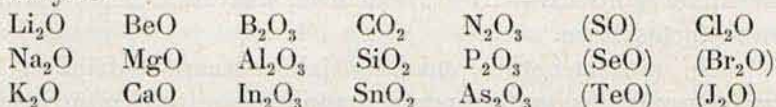
Jeśli istotnie wartościowość stanowi cechę charakterystyczną pierwiastków chemicznych, powinna by ona prowadzić do przewidywania możliwych typów związków chemicznych, zgodnych z ich typami rzeczywistymi.

Atomy chlorowców uznaliśmy, podobnie jak atomy wodoru, za jednowartościowe. Wobec tego typy połączeń tlenowców, azotowców, węglowców, potasowców i t. d. z chlorem, winny być analogiczne do typów połączeń wodorowych tych pierwiastków. Analogicznie do wodorków winny istnieć następujące chlorki:



Chlorki takie istnieją rzeczywiście, a atomowy skład ich cząsteczek wyraża się istotnie przytoczonymi powyżej wzorami.

Jeśli pójdziemy dalej i spytamy się, jaki skład atomowy winny posiadać połączenia tlenowe pierwiastków należących do wymienionych wyżej siedmiu grup, to dojdziemy do wniosku, że połączenia tlenowe chlorowców i potasowców winny wykazywać skład atomowy analogiczny do składu wody, zatem H₂O, Cl₂O, K₂O. Tlenowce oraz wapniowce winny natomiast tworzyć związki ogólnego typu MeO, np. CaO, MgO, (SO). Tlenkom azotowców i glinowców przypadająby wzory N₂O₃, Al₂O₃, a tlenkom węglowców wzory CO₂, SiO₂ i t. d. Jednym słowem winniśmy oczekiwać istnienia następujących typów połączeń tlenowych:



¹⁾ Związki ujęte w nawias nie są w praktyce znane.

Istotnie, oprócz wziętych w nawias jednotlenków tlenowców oraz jednotlenków Br i J, wszystkie pozostałe związki są znane, a atomowy ich skład wyraża się przytoczonymi wzorami.

Przykłady powyższe wystarczą na razie, aby zrozumieć olbrzymią doniosłość praktyczną pojęcia wartościowości. Nie wystarczają one jednak dla zdania sobie sprawy z istoty i treści tego pojęcia. W tym celu trzeba sięgnąć do wyobraźni twórczej.

Podobnie jak odkrycie prawa stosunków stałych oraz prawa stosunków wielokrotnych doprowadziło Daltona do teorii atomowej, tak samo zjawiska elektrolizy soli, kwasów i zasad doprowadziły Berzeliusa na początku XIX-go stulecia do ogłoszenia poglądu o biegunowości atomów chemicznych, o występowaniu na ich powierzchni pewnych charakterystycznych punktów, dodatnich względnie ujemnych biegunów elektrycznych, stanowiących niejako ośrodki działania sił chemicznych.

Tą biegunowością atomów chemicznych tłumaczymy obecnie zjawiska wartościowości, czyli prawidłowości składu atomowego połączeń wodorowych. Odkładając na później bardziej szczegółowe omówienie współczesnej teorii wartościowości, przeistaniemy narazie na zaznaczeniu, że chemicy przypisują poszczególnym atomom rozmaitych pierwiastków różną biegunowość, t.j. występowanie na ich powierzchni różnej ilości biegunów, czyli ośrodków, wywierających przyciągające działanie na inne atomy. Pierwiastki jednowartościowe, jak np. wodór, chlorowce oraz potasowce — wykazują istnienie tylko jednego takiego bieguna, oznaczanego poglądowo zapomocą kreski, dodawanej do symbolu danego pierwiastka —H, —Cl, —K. Pierwiastki dwuwartościowe, jak np. tlenowce i wapniowce są dwubiegunowe, a symbole ich wyrażają się wzorami: —O—, —S—, —Ca— i t.d. Dalej pierwiastki trójwartościowe, jak np. azotowce i glinowce są trójbiegunowe =N—, =P—, =Al—, a czterowartościowe węglowce są czterobiegunowe =C=, =Si=.



BUDOWA WEWNĘTRZNA DROBÍN.

W myśl tych wyobrażeń o wartościowości poszczególnych atomów przyjmuje się w chemji przeszło od pół wieku, że