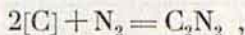


## 10. ZWIĄZKI WĘGLA Z AZOTEM.

Węgiel tworzy z azotem oraz z azotem i wodorem szereg związków, opisywanych zazwyczaj w chemii organicznej. Tutaj wspomnimy tylko o dwóch najprostszych, mianowicie o cyjanie oraz cyjanowodorze.

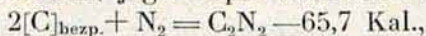
CYJAN  $C_2N_2$ .

Jeśli wytworzyć płomień elektryczny pomiędzy elektrodami węglowymi, znajdującymi się w atmosferze czystego azotu, wówczas dwa te pierwiastki łączą się ze sobą w następującym stosunku atomowym



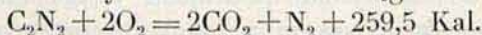
tworząc związek o wzorze  $C_2N_2$ , zwany cyjanem, będący substancją gazową, dającą się z łatwością skroplić. Jego temperatura wrzenia:  $t_w = -20,7^\circ$ , temperatura zaś topnienia  $t_t = -34,4^\circ$ . Jest to gaz o dosyć przyjemnym zapachu gorzkich migdałów, gaz wysoce trujący.

Pod względem energetycznym cyjan przedstawia połączenie wysoce endotermiczne, jego ciepło tworzenia wynosi

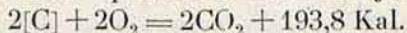


wskutek czego może on powstawać samorzutnie z pierwiastków składowych tylko w wysokich temperaturach. Zgodnie z tem niewielkie ilości cyjanu występują stale w gazach wielkopiecowych. Stwierdzono również obecność cyjanu w fotosferze słonecznej.

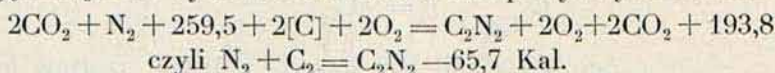
Cyjan jest gazem palnym, spalającym się charakterystycznym płomieniem czerwonym na dwutlenek węgla oraz azot



Podczas tego procesu spalania wydziela się większa ilość ciepła, aniżeli podczas spalania równoważnej ilości węgla:



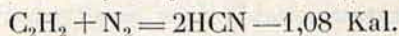
Ten nadmiar energii cieplnej odpowiada ciepłu tworzenia się cyjanu, jak to wynika z sumowania dwu powyższych równań:



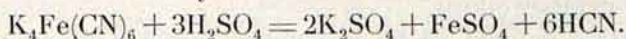
## CYJANOWODÓR HCN.

Dewar dowiódł w r. 1879, że w wysokiej temperaturze płomienia elektrycznego węgiel łączy się z azotem i wodorem na związek wzoru HCN, zwany cyjanowodorem lub też

kwasem pruskim. Jeszcze wcześniej (w r. 1869) Berthelot otrzymał ten związek syntetycznie z acetyleny:



Bardzo łatwo można go otrzymać z żelazocyjanku potasu, działając kwasem siarkowym

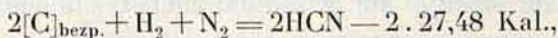


Podczas ogrzewania tej mieszaniny cyjanowodór ulatnia się i można go skroplić w odbieralniku, ochładzanym lodem.

Obecnie otrzymuje się wielkie ilości cyjanowodoru metodą prof. Mościckiego, polegającą na przedmuchiowaniu azotu z powietrza, nasyconego węglowodorami naftowymi, przez tarczę płomienia elektrycznego.

Cyjanowodór jest cieczą bezbarwną, o przyjemnym zapachu gorzkich migdałów, nieco różnym od zapachu cyjanu. Jest to ciecz bardzo lotna, bowiem jej temperatura wrzenia  $t_w = 25,65^\circ$ , temperatura krzepnięcia  $t_k = -13,02^\circ$ .

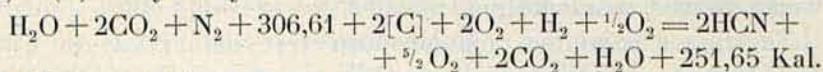
Pod względem energetycznym cyjanowodór jest również związkiem wybitnie endotermicznym: jego ciepło tworzenia się wynosi



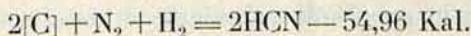
a ciepło spalania jest większe od ciepła spalania równoważnych ilości węgla i wodoru, jak to wynika z następujących równań:



Sumując prawą stronę równania (III) z lewą stroną równań (I) i (II) otrzymamy:



czyli



Pod względem chemicznym cyjanowodór jest kwasem jednozasadowym, bardzo słabym. Jego stała dysocjacji elektrolitycznej wynosi  $K = 4,7 \cdot 10^{-10}$ ; jest on przeto kwasem przeszło 640 razy słabszym od kwasu węglowego, mamy bowiem

$$\frac{K_{\text{H}_2\text{CO}_2}}{K_{\text{HCN}}} = \frac{3040 \cdot 10^{-10}}{4,7 \cdot 10^{-10}} = 646,9.$$

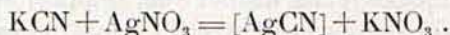
Wobec tego wodne roztwory soli kwasu pruskiego, czyli



t. zw. cyjanków, są w wysokim stopniu rozłożone hydrolytycznie na wolny kwas pruski oraz na wolną zasadę.

Dlatego też roztwory cyjanków, np. cyjanku potasowego, barwią się od fenoloftaleiny tak silnie na kolor czerwony, jakby były roztworami wolnego ługu. Posiadają one nadto zapach wolnego cyjanowodoru.

Wszystkie cyjanki są to sole dobrze krystalizujące oraz pod wieloma względami podobne do chlorków, bromków i jodków. Trudno rozpuszczalne w wodzie są tylko cyjanki rtęci, ołowiu oraz najtrudniej cyjanek srebra. To też wodne roztwory cyjanków, zadane roztworem azotanu srebrowego, strącają biały serowaty osad nierozpuszczalnego cyjanku srebrowego, przypominający swym wyglądem zewnętrznym osad chlorku srebrowego



Najważniejszy ze wszystkich cyjanków jest niewątpliwie cyjanek potasowy, otrzymywany technicznie na większą skalę, ze względu na jego zastosowanie podczas wydobywania złota z piasków złotonośnych. W najnowszych czasach zamiast cyjanku potasu stosuje się w coraz większej mierze cyjanek sodu, jako tańszy.

Cyjanowodor jest bardzo silną trucizną dla organizmów zwierzęcych. Dla organizmów roślinnych jest on natomiast całkiem nieszkodliwy. Wiele roślin produkuje połączenia cyjanowodorowe z cukrami (np. t. zw. amygdalinę), a niektóre z nich wydzielają nawet wolny kwas pruski. Natomiast na zwierzęta kwas ten działa zabójczo w sposób wprost piorunujący. Dawka kwasu pruskiego w ilości 0,05 gr. zabija człowieka prawie momentalnie.

To trujące działanie cyjanowodoru jest natury czysto katalitycznej. Mianowicie zwalnia on w sposób gwałtowny tempo wszelkich procesów utleniania i to nie tylko procesów biochemicznych, zachodzących w organizmach, lecz również i rozmaitych procesów nieorganicznych (np. rozkładu dwutlenku wodoru). A że wszystkie organizmy zwierzęce są to z punktu widzenia chemicznego mechanizmy utleniające, przeto zahamowanie tych procesów utleniania powoduje śmierć przez uduszenie (cyjanoza). Organizmy roślinne natomiast są to mechanizmy redukujące, to też cyjanowodor nie działa na nie.

Cyjanowodor wykazuje poza tem największą stałą dielek-



tryczną ze wszystkich znanych substancyj ciekłych, (*DE* około 95), dzięki czemu posiada w wysokim stopniu zdolność jonizacyjną. Roztwory kwasów i soli w ciekłym cyjanowodorze przewodzą prąd elektryczny znacznie lepiej, aniżeli wodne roztwory tychże związków.

## 11. OSMOTYCZNA TEORIA ROZTWORÓW.

### CIŚNIENIE OSMOTYCZNE.

Kończąc omawianie ostatniego z typowych pierwiastków nie-metalicznych, musimy zająć się pokrótce zagadnieniami natury fizykochemicznej, zapoznać się z osmotyczną teorią roztworów, niezbędną do należytego zrozumienia wielu zjawisk chemicznych, które będziemy omawiali.

Od połowy XIX-go stulecia utarło się w chemji przekonanie, że substancje rozpuszczone, występujące w roztworach rozcieńczonych, zachowują się podobnie do substancyj gazowych. Nie zdawano sobie jednak sprawy z istoty tego podobieństwa. Dopiero znakomity fizykochemik holenderski van't Hoff skonkretyzował w r. 1886 te nieokreślone przypuszczenia przez wprowadzenie do nauki pojęcia t. zw. ciśnienia osmotycznego, jako odpowiednika ciśnienia gazowego i zbudowanie zapomocą tego nowego pojęcia t. zw. osmotycznej teorii roztworów rozcieńczonych.

Powszechnie wiadomo, że po wrzuceniu na dno naczynia napełnionego wodą kawałku cukru lub jakiegokolwiek soli rozpuszczalnej, substancje te przechodzą zwolna do roztworu i rozchodzą się stopniowo po całej masie wody w sposób równomierny, podobnie jak substancje gazowe w przestrzeni próżnej. Takie zjawiska rozchodzenia się substancyj rozpuszczonych w całej masie rozpuszczalnika nazywamy zazwyczaj zjawiskami dyfuzji. Możemy je wyjaśnić poglądowo na przykładzie siarczanu miedziowego. Jeśli na dno cylindra, napełnionego czystą wodą, wrzucimy kilka niebieskich kryształów siarczanu miedzi, zaczną się one rozpuszczać, barwiąc wodę na niebiesko; rozpuszczony siarczan miedziowy przenika powoli do całej masy wody, nadając jej jednolite niebieskie zabarwienie. Dolne warstwy wody będą początkowo zabarwione intensywniej, a górne słabiej. Po pewnym czasie jednak cała masa wody zabarwi się jednolicie na niebiesko.

Zjawiska dyfuzji substancyj rozpuszczonych w cieczach, po-

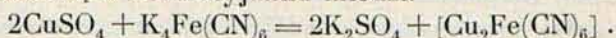


dobnie jak i zjawiska rozchodzenia się gazów w próżni, są wywołane bezustannym ruchem najdrobniejszych cząstek materji i różnią się między sobą wyłącznie tylko szybkością przebiegu. Gazy wprowadzone do próżnych naczyń wypełniają je szczelnie już po upływie niewielu sekund, substancje rozpuszczone natomiast przenikają do czystego rozpuszczalnika naogół bardzo powoli, rozchodząc się w nim równomiernie dopiero po upływie tygodni lub nawet miesięcy. Zjawiska te różnią się przeto tylko pod względem ilościowym, a nie jakościowym.

Jeśli substancje rozpuszczone dyfundują do rozpuszczalnika, t. j. dążą do zajęcia możliwie wielkiej przestrzeni, to winny one, podobnie jak i gazy, wykazywać pewną prężność, pewne ciśnienie dyfuzyjne. Ciśnienie to, wywierane przez cząstki substancyj rozpuszczonych, van't Hoff nazwał osmotycznym. Możemy je uwidocznić, a tem samem i zmierzyć, jeśli odgraniczymy roztwór od czystego rozpuszczalnika zapomocą tak gęstego sita, takiej przepony lub przegrody, któraby przepuszczała z łatwością czysty rozpuszczalnik, zatrzymując cząsteczki substancji rozpuszczonej.

Takie przepony napółprzenikliwe (półprzepuszczalne) są dosyć rozpowszechnione w przyrodzie; każda błona komórkowa przepuszcza pewne substancje łatwo, inne trudniej. Tak np. błony komórek roślinnych przepuszczają z łatwością czystą wodę, trudniej — rozpuszczone w niej sole mineralne, jeszcze trudniej związki organiczne, zwłaszcza posiadające wielką cząsteczkę i wreszcie najtrudniej substancje koloidalne.

Fizjolog niemiecki Morita Traube otrzymał w r. 1867 sztuczne błony osadowe, istne sita cząsteczkowe, całkowicie przenikliwe dla wody, a prawie nieprzenikliwe dla rozpuszczonych w niej soli. Traube zauważył między innemi, że roztwory siarczanu miedziowego w zetknięciu z roztworami żelazocyjanku potasowego  $K_4Fe(CN)_6$ , wytwarzają na powierzchni zetknięcia błonę osadową z żelazocyjanku miedzi:



Jest ona prawie nieprzenikliwa względem siarczanu miedziowego, żelazocyjanku potasowego oraz innych soli mineralnych. Jeszcze trudniej przenikają przez nią złożone związki organiczne, rozpuszczone w wodzie. Błony te są jednak bardzo



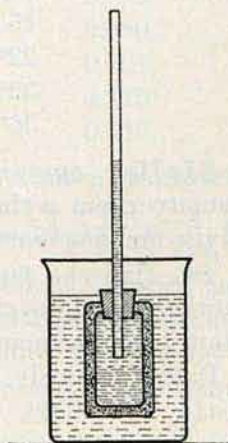
delikatne i nietrwałe, łatwo pękają pod najlżejszym naciskiem. Chcąc zwiększyć ich wytrzymałość, znany botanik lipski Pfeffer (1877) wytworzył je we wnętrzu ścianek naczyń, ze sztucznych materiałów porowatych. W tym celu brał on cylindry z porowatej gliny palonej, niepolewanej, nalewał do ich wnętrza wodnego roztworu żelazocyjanku potasowego i pogrążał do roztworów siarczanu miedziowego. Oba te roztwory, przenikając do wnętrza ścianek i spotykając się ze sobą, wytwarzają w miejscu wzajemnego zetknięcia dosyć grubą warstwę żelazocyjanku miedzi, utrwaloną w sztywnym środowisku glinianem, a więc dosyć wytrzymałą nawet na większe ciśnienia.

Jeśli przygotowane w ten sposób naczynie napelnimy roztworem jakiegokolwiek soli i zamkniemy korkiem gumowym z przechodzącą przezeń szklaną rurką manometryczną, a następnie wstawimy do czystej wody, to zauważymy, że roztwór zacznie się powoli wznosić w owej rurce manometrycznej aż do pewnego stałego poziomu. To podnoszenie się roztworu w rurce manometrycznej wywołane jest przenikaniem wody z zewnątrz do naczynia, póki nie wytworzy się w nim ciśnienie wewnętrzne, równoważące się z ciśnieniem roztworu w rurce manometrycznej. Ciśnienie to nazywamy osmotycznym.

Badania pomiarowe Pfeffera wykazały, że wielkość tego ciśnienia jest zależna od stężenia molarnego (cząsteczkowego) roztworu oraz od jego temperatury, jak to wynika z następujących danych liczbowych, dotyczących wodnych roztworów cukru trzcinowego.

Zależność ciśnienia osmotycznego od stężenia roztworów cukru.

Stężenie cukru $c$	Ciśnienie osmotyczne w cm Hg. $p$
1 %	53,5 cm.
2 %	101,6 „
4 %	208,2 „
6 %	307,5 „



Rys. 109.

Ciśnienie osmotyczne  
w przyrządzie Pfeffera

# Zależność ciśnienia osmotycznego 1%-ego roztworu cukru od temperatury.

$t$	$P$ w atmosf.
$0^{\circ}$	0,649
$6,8^{\circ}$	0,664
$13,7^{\circ}$	0,691
$14,2^{\circ}$	0,671
$15,5^{\circ}$	0,684
$22^{\circ}$	0,721
$32^{\circ}$	0,716
$36^{\circ}$	0,746

Pfeffer ograniczył się w swych badaniach nad ciśnieniem osmotycznym wyłącznie do stwierdzenia tych faktów, wystarczyły mu one bowiem do jego celów botanicznych, tłumacząc t. zw. zjawisko turgoru, czyli ciśnienia występującego w komórkach roślinnych, prawami fizycznymi, a mianowicie ciśnieniem osmotycznym.

Dalszy doniosły krok w tej dziedzinie uczynił dopiero van't Hoff w r. 1886, wykazując na zasadzie danych liczbowych opracowanych przez Pfeffera, że: 1<sup>o</sup>) ciśnienie osmotyczne roztworów jest wprost proporcjonalne do objętości zajmowanej przez substancję rozpuszczoną, 2<sup>o</sup>) ciśnienie to wzrasta wprost proporcjonalnie do temperatury bezwzględnej roztworu oraz 3<sup>o</sup>) co do wielkości swej jest ono równe ciśnieniu, jakiego wywierała dana substancja, w stanie gazowym w tych samych warunkach fizycznych. Innymi słowy van't Hoff stwierdził możliwość stosowania praw Boyle'a, Gay-Lussaca oraz Avogadry do rozcieńczonych roztworów, jak to wynika z przeliczenia danych pomiarowych Pfeffera:

Stężenie roztworu w % $c$	Ciśnienie osmotyczne w cm Hg. $P$	$\frac{P}{c} = P_v$
1	53,5	53,5
2	101,6	50,8
4	208,2	52,1
6	307,5	51,3
		średnia 51,92

Zatem  $\frac{P}{c} = \text{const.}$ , a że  $c = \frac{1}{v}$ , przeto  $Pv = \text{const.}$



Temperatura roztworu $t$	Ciśnienie osmotyczne obserwowane w atmosf. $P$	Ciśnienie osmotyczne obliczone $P = 0,649 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$
0°	0,649	0,649
6,8°	0,664	0,665
13,7°	0,691	0,681
14,2°	0,671	0,682
15,5°	0,684	0,686
22°	0,721	0,701
32°	0,716	0,725
36°	0,746	0,735

Aczkolwiek nie widać tu zbyt wielkiej zgodności wartości obliczonych według wzoru Gay-Lussaca  $P = 0,649 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$  z oznaczonymi doświadczalnie, można ją jednak uznać za wystarczającą wobec trudności samych pomiarów ciśnienia osmotycznego i wywołanych nimi znacznych błędów doświadczalnych. Słuszność wywodów van't Hoffa potwierdziły ostatnio pomiary Morsego i Frazera.

Co się tyczy ostatniego z praw gazowych, a mianowicie prawa Avogadry, Pfeffer znalazł, że 1%-owy roztwór cukru trzcinowego  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , zawierający w litrze wody 10 gr cukru, wywierał w temperaturze 0° ciśnienie osmotyczne równe 53,5 cm rtęci, czyli równe 0,649 atmosfery. W objętości 22,41 litra roztwór ten zawierałby 224,1 gr cukru, a że ciężar gramocząsteczki cukru trzcinowego wynosi 342, przeto w 22,41 litra znajdowało się  $\frac{224,1}{342} = 0,655$  gramocząsteczek cukru. Wiemy

zaś, że 1 gramocząsteczka jakiegokolwiek gazu, zawarta w objętości 22,41 litra, wywiera w temperaturze 0° ciśnienie równe 1 atmosferze, zatem 0,655 gramocząsteczek, zajmując tę samą objętość, powinno wywierać ciśnienie 0,655 atmosfer. Pfeffer oznaczył doświadczalnie, że ciśnienie to równa się 0,649 atmosfery, co zgadza się z wartością obliczoną na zasadzie prawa Avogadry. Wynika stąd, że do substancji, znajdujących się w stanie roztworów rozcieńczonych, stosują się wszystkie prawa gazowe, a zatem i równanie stanu

$$pv = RT.$$

Czyli, skoro rozpuścimy jedną gramocząsteczkę jakiegokolwiek



substancji w objętości  $v$  dowolnego rozpuszczalnika, wówczas iloczyn ciśnienia osmotycznego  $P$  przez objętość roztworu  $v$  równać się będzie

$$Pv = RT,$$

a stała  $R$  będzie miała tę samą wartość co i w równaniu gazów idealnych:  $R = 0,0821$  litr. atm. W ogólnym zaś wypadku, skoro rozpuścimy  $m$  gr jakiegokolwiek substancji, której ciężar cząsteczkowy równa się  $M$ , w  $v$  litrach roztworu, wówczas iloczyn  $Pv$  będzie wprost proporcjonalny do ilości gramocząsteczek rozpuszczonych w objętości  $v$ , czyli  $Pv = \frac{m}{M} RT$ .

Możność stosowania praw gazowych do roztworów rozcieńczonych ma dla chemii znaczenie pierwszorzędne, gdyż umożliwia oznaczanie wielkości ciężarów cząsteczkowych z pomiarów ciśnienia osmotycznego, wywieranego przez substancje rozpuszczone. Wiemy bowiem, że 1 gramocząsteczka jakiegokolwiek substancji rozpuszczona w 22,41 litrach cieczy, winna w temperaturze  $0^\circ$  wywierać ciśnienie osmotyczne równe 1 atmosferze. Jeśli przeto rozpuścimy  $m$  gramów badanego związku w 22,41 litrach i roztwór ten będzie wywierał w temperaturze  $0^\circ$  ciśnienie osmotyczne równe  $b$  atmosferom, to na ciężar cząsteczkowy  $M$  tej substancji otrzymamy

$$\frac{M}{m} = \frac{1}{b}$$

$$\text{czyli } M = \frac{m}{b}.$$

Wykonanie pomiarów ciśnień osmotycznych roztworów spotyka się jednak w praktyce ze znacznymi trudnościami technicznymi. Dlatego też oznaczanie ciężarów cząsteczkowych trudno rozpuszczalnych substancji, oparte na tych pomiarach, nie miałoby wielkiego znaczenia praktycznego, gdyby nie ta okoliczność, że ciśnienie osmotyczne stoi w bezpośrednim związku przyczynowym z innymi własnościami fizycznymi roztworów, dającymi się łatwiej i dokładniej oznaczyć. Są to przede wszystkim prężności pary roztworów oraz temperatury wrzenia i krzepnięcia.

☒ Jeszcze przed opracowaniem »teorii osmotycznej roztworów« przez van't Hoffa, fizykochemik francuski F. Raoult odkrył doświadczałnie szereg praw, dotyczących wymienio-

nych wyżej własności roztworów. Prawa te możemy wyrazić w następujący sposób. 1<sup>o</sup>) Stosunkowe obniżenie prężności pary rozpuszczalnika  $\frac{p_0 - p}{p_0}$ , 2<sup>o</sup>) podwyższenie jego temperatury wrzenia  $\Delta t_w$ , zarówno jak 3) obniżenie jego temperatury krzepnięcia  $\Delta t_t$ , jest wprost proporcjonalne do ilości gramocząsteczek substancji rozpuszczonej w jednostce masy rozpuszczalnika. ☒

☒ Badania Raoult'a ustaliły doświadczalnie następujący szereg równań:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = k_1 \cdot \frac{m}{M \cdot r} \quad (\text{I})$$

$$\Delta t_w = k_2 \cdot \frac{m}{M \cdot r} \quad (\text{II})$$

$$\Delta t_t = k_3 \cdot \frac{m}{M \cdot r} \quad (\text{III}).$$

W równaniach tych  $m$  oznacza ciężar substancji rozpuszczonej,  $M$  — ciężar cząsteczkowy tejże, zaś  $r$  — ciężar rozpuszczalnika ☒

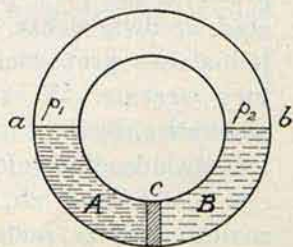
☒ Van't Hoff dowiódł równocześnie z odkryciem prawa osmotycznego

$$p_v = RT,$$

że pomiędzy ciśnieniem osmotycznym roztworu z jednej strony, a prężnością jego pary, temperaturą wrzenia i temperaturą krzepnięcia z drugiej strony, istnieje ścisła zależność, którą można udowodnić w sposób teoretyczny. Zależność ta daje się wypowiedzieć w następujący sposób. Roztwory o jednakowym stężeniu cząsteczkowym wykazują:

- 1) jednakowe ciśnienia osmotyczne,
- 2) jednakowe prężności pary,
- 3) jednakowe temperatury wrzenia i
- 4) jednakowe temperatury krzepnięcia. ☒

☒ Zależności tych możemy dowieść teoretycznie zapomocą pierścieniowego naczynia  $ab$  (rys. 110), w którym umieszczone są dwa roztwory A i B, zawierające jednakową ilość gramocząsteczek substancji rozpuszczonej w jednostce wagi rozpuszczalnika i wywierające — zgodnie z prawem osmotycznym van't Hoffa — jednakowe ciśnienia osmotyczne na półprzepuszczalną



Rys. 110.



blonę  $c$ . Oznaczmy prężności pary obu roztworów przez  $p_1$  i  $p_2$  i założmy, że

$$p_1 > p_2.$$

Wskutek różnicy prężności pary rozpuszczalnik będzie parował w  $a$  i skraplał się w  $b$ . W związku z tem stężenie roztworów ulegnie zmianie, zwiększy się w roztworze A, a zmniejszy w roztworze B. Równocześnie ze zmianą stężeń zmienia się ciśnienia osmotyczne: ciśnienie roztworu A wzrośnie, roztworu B zmaleje. Wskutek tego rozpuszczalnik (woda) zacznie dyfundować przez półprzepuszczalną błonę  $c$ . Dyfuzja ta trwać będzie dopóty, dopóki nie zrównają się ciśnienia osmotyczne obu roztworów, a co zatem idzie i ich stężenia; następnie rozpocznie się na nowo destylacja rozpuszczalnika, dyfuzja przez błonę półprzepuszczalną i t. d. Otrzymalibyśmy teoretycznie w tym wypadku t. zw. perpetuum mobile, co przeczyłoby zasadom termodynamiki. ☒

☒ Do tego samego wyniku doprowadzi nas założenie, że

$$p_2 > p_1,$$

z tą tylko różnicą, że w tym wypadku destylacja rozpuszczalnika odbywałaby się w kierunku odwrotnym, od B do A, dyfuzja zaś od A do B. Ponieważ uznaliśmy, że perpetuum mobile jest nieosiągalne, przeto odrzucić musimy zarówno przypuszczenie, że  $p_1 > p_2$  jakoteż, że  $p_2 > p_1$  i musimy stwierdzić, że

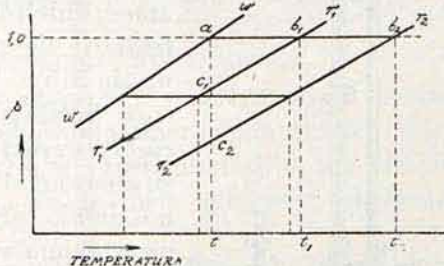
$$p_1 = p_2,$$

czyli, że roztwory, posiadające jednakowe ciśnienia osmotyczne (t. zw. roztwory izotoniczne), muszą posiadać jednakowe prężności pary. ☒

☒ Wiadomo, że każda ciecz zaczyna wrzeć wtedy, gdy prężność jej pary przewyższa ciśnienie zewnętrzne. Wynika stąd, że dwie ciecz, posiadające we wszelkich temperaturach jednakowe prężności pary, będą posiadały jednakowe temperatury wrzenia. W szczególności dotyczy to roztworów «izotonicznych». ☒

Doświadczalne mierzenie obniżenia prężności pary roztworów jest jednak zbyt trudne i kłopotliwe na to, by mogło znaleźć szersze zastosowanie praktyczne. Mierzenie temperatur wrzenia roztworów jest oczywiście o wiele łatwiejsze. Wiemy skądinąd, że po rozpuszczeniu w danej cieczy jakiegokolwiek substancji nietlotnej, temperatura wrzenia rozpuszczalnika podnosi się w stosunku proporcjonalnym do ilości sub-

stancji rozpuszczonej. Dla roztworów rozcieńczonych te podwyższenia temperatur wrzenia są niemal ściśle proporcjonalne do obniżen ich prężności pary. Prężność pary roztworu ( $r_1 r_1$ ) jest w danej temperaturze niższa od prężności pary rozpuszczalnika czystego ( $w w$ ) (rys. 111). Jeśli przeto zechcemy zrównać te prężności, np. sprowadzić je do 1 atmosfery, musimy roztwór doprowadzić do temperatury wyższej od temperatury wrzenia czystego rozpuszczalnika. Wobec tego, że w wąskich granicach temperatur krzywe prężności pary biegną prawie prostoliniowo i równoległe do siebie, z rozpatrywania trójkątów  $ab_1c_1$  i  $ab_2c_2$  wynika samo przez się, że w granicach drobnych zmian podwyższenia temperatur wrzenia są niemal proporcjonalne do obniżen prężności pary. Z rys. 111 bowiem wynika, że



Rys. 111.

Zależność prężności pary rozpuszczalnika ( $ww$ ) i roztworów ( $r_1 r_1$  i  $r_2 r_2$ ) od temperatury.

$$\frac{ab_1}{ab_2} = \frac{ac_1}{ac_2}$$

czyli

$$\frac{\Delta t_1}{\Delta t_2} = \frac{\Delta p_1}{\Delta p_2}$$

Ponieważ zaś

$$\frac{\Delta p}{p} = k_1 \cdot \frac{m}{r \cdot M}$$

( $m$  — ciężar substancji rozpuszczonej,  $r$  — ciężar rozpuszczalnika,  $M$  — ciężar cząsteczkowy substancji rozpuszczonej), więc

$$\Delta t = k_2 \cdot \frac{m}{r \cdot M}$$

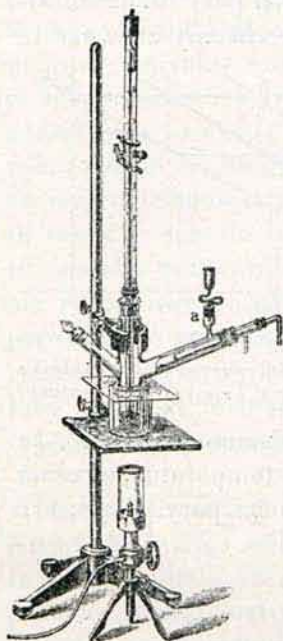
Z pomiarów podwyższenia temperatur wrzenia rozpuszczalnika ( $\Delta t$ ) można zatem oznaczać ciężary cząsteczkowe ciał rozpuszczonych ( $M$ ).

Oznaczenia temperatur wrzenia czystych rozpuszczalników oraz wywołanego wzrostu tych temperatur substancjami rozpuszczonymi, dają się szybko i dogodnie przeprowadzać w aparatach ebullioskopowych pomysłu Beckmanna, których najistotniejszą część składową stanowią bardzo czułe termometry



o dowolnej skali, pozwalające z łatwością odczytywać różnice temperatur, wynoszące  $0,001^{\circ}$  a nawet  $0,0001^{\circ}$ .

Znaleziono np. doświadczalnie i obliczono z ciepła utajonego parowania, że przez rozpuszczenie w litrze wody 1 gramocząsteczki jakiegokolwiek substancji nietlotnej, temperatura jej wrzenia podnosi się o  $0,515^{\circ}$  (czyli  $k_2$  dla wody równa się 515).



Rys. 112.

Przyrząd Beckmanna do oznaczania ciężarów cząsteczkowych substancji rozpuszczonych z temperatur wrzenia roztworów.

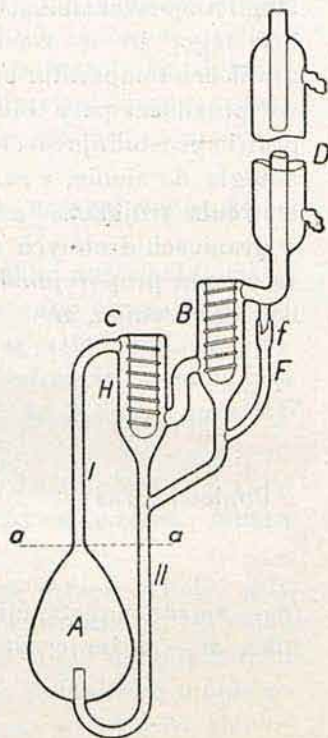
oznaczanie przyro-

stu temperatury wrzenia roztworu. ☒ Ciecz (roztwór) wrze w zbiorniku A, przedostając się wraz z parą przez rurkę I do rurki rozszerzonej H, w której spływa cienką warstwą wzdłuż probówki, zawierającej rtęć. W tej ostatniej zanurzony jest termometr Beckmanna.

Następnie para przechodzi do rurki rozszerzonej B, gdzie się znajduje druga probówka, napęczniona rtęcią. Tu para skrapla się częściowo, ogrzewając probówkę do temperatury wrzenia czystego rozpuszczalnika. Wreszcie para skrapla się w chłodnicy D i spływa przez rurkę II zpowrotem do naczynia A. Prze-

☒ Ścisłe oznaczanie temperatur wrzenia cieczy czystych i roztworów spotyka się ze znacznymi trudnościami, przede wszystkim wobec zjawiska przegrzewania cieczy (por. str. 23).

W bardzo pomysłowy sposób przewyciężył tę trudność Świętosławski za pomocą przyrządu, przedstawionego na rys. 113. Jest to ebullioskop różnicowy.



Rys. 113.

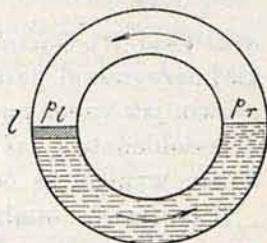
Ebullioskop różnicowy Świętosławskiego.

nosząc termometr z jednej probówki do drugiej, oznaczamy bezpośrednio przyrost temperatury wrzenia roztworów  $\Delta t$ . Przyrząd ten jest tak czuły i daje wyniki tak ściśle, że można go używać do oznaczania zależności temperatur wrzenia cieczy od ciśnienia i do wielu innych dokładnych pomiarów fizykochemicznych, opartych na oznaczaniu temperatur wrzenia. ☒

#### TEMPERATURY KRZEPNIĘCIA ROZTWORÓW.

Od zjawisk prężności pary roztworów rozcieńczonych można przejść zapomocą zasady zachowania energii do innych własności fizycznych roztworów, a w szczególności do ich temperatur krzepnięcia i wykazać, że te dwie kategorie własności są ściśle ze sobą związane.

☒ Udowodnimy to zapomocą pierścieniowego naczynia, podobnego do naczynia, przedstawionego na rysunku 110. W części  $l$  mamy lód, w pozostałej badany roztwór w temperaturze jego zamarzania, t. j. w równowadze z lodem (rys. 114). Gdyby prężność pary roztworu  $p_r$  była większa niż lodu  $p_l$ , rozpuszczalnik destylowałby z  $r$  do  $l$ .



Rys. 114.

Wskutek tego stężenie roztworu musiałoby się zwiększyć, co wywołałoby obniżenie punktu zamarzania roztworu i stopienie pewnej części lodu, poczem następowałaby znów destylacja i t. d. bez końca. A więc i w tym przypadku otrzymujemy perpetuum mobile, co przeczy zasadom termodynamiki. Należy wnioskować na podstawie tego, że roztwory o jednakowej prężności pary posiadają jednakowe temperatury zamarzania, a więc i to samo ciśnienie osmotyczne. ☒

☒ Wywody te tworzą z jednej strony podstawę teoretyczną przytoczonych wyżej praw, odkrytych doświadczalnie przez Raoult'a oraz opartych na tych badaniach metod oznaczania ciężarów cząsteczkowych. Z drugiej strony wywody te pozwalają na pośrednie oznaczanie ciśnień osmotycznych w sposób łatwiejszy i dokładniejszy, niż bezpośrednia metoda, zastosowana przez Pfeffera. W ten sposób stanowią one nowy niezbity dowód słuszności praw roztworów, wyprowadzonych przez van't Hoffa. ☒

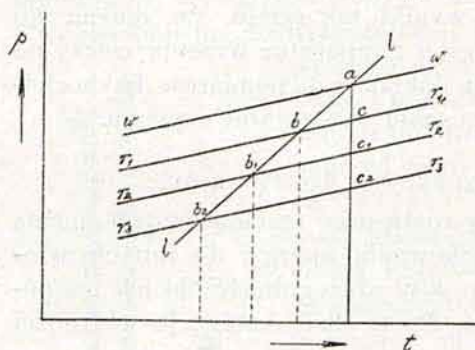
Ponieważ z wywodów uprzednich wynika, że w roztworach



rozcieńczonych prężności pary obniżają się wprost proporcjonalnie do stężeń cząsteczkowych roztworów, przeto też i obniżenia temperatury krzepnięcia roztworów rozcieńczonych winny być wprost proporcjonalne do ich stężeń cząsteczkowych, czyli

$$\Delta t = k_3 \cdot \frac{m}{M \cdot r}$$

Ta proporcjonalność wynika sama przez się z graficznego przedstawienia odpowiednich krzywych prężności pary czystej wody ( $\omega\omega$ ), rozcieńczonych jej roztworów ( $r_1r_1$ ,  $r_2r_2$  i  $r_3r_3$ )



Rys. 115.

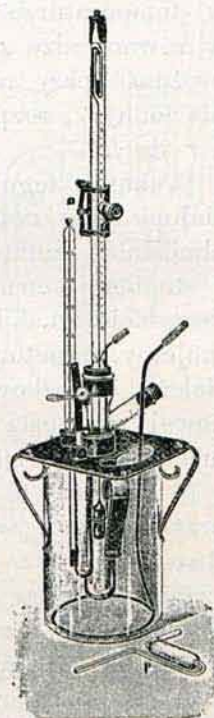
Stosunek obniżenia prężności pary roztworów do obniżenia temperatury krzepnięcia.

oraz lodu ( $ll$ ). Odcinki tych krzywych na krótkiej przestrzeni przebiegają niemal prostoliniowo, jak widać na załączonym rysunku 115. Z podobieństwa zaś trójkątów  $bac$ ,  $b_1ac_1$ ,  $b_2ac_2$  wynika, że  $bc : b_1c_1 : b_2c_2 = ac : ac_1 : ac_2$ .

Z pomiarów obniżenia temperatury krzepnięcia wody, wywołanego przez rozpuszczenie w niej określonej ilości jakiegokolwiek ciała obcego, można przeto określić ciężar cząsteczkowy owego ciała.

Pomiary takie wykonujemy zazwyczaj w przyrządach krioskopowych, zastosowanych po raz pierwszy przez Beckmanna (rys. 116), których najistotniejszą część stanowią znowu termometry, umożliwiające oznaczanie temperatury krzepnięcia z dokładnością 0,001°, a nawet 0,0001°.

Przez rozpuszczenie w litrze wody 1 gramocząsteczki jakiegokolwiek substancji, nie ulegającej dysocjacji elektrolitycznej, temperatura krzepnięcia wody obniża się o 1,86°. Jeśli przeto  $m$  gr jakiegokolwiek substancji, rozpuszczone w litrze wody, obniżają temperaturę krzepnięcia o  $\Delta t$  stopni, a jedna gramocząsteczka wywołuje obniżenie o 1,86°,



Rys. 116.

Przyrząd Beckmanna do oznaczania krioskopowych

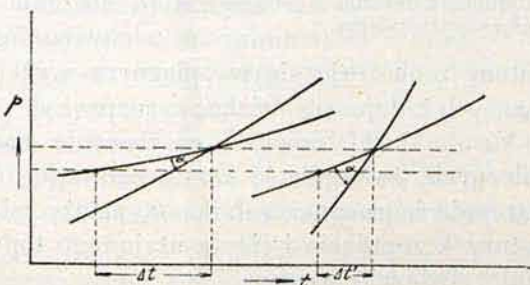
to na ciężar cząsteczkowy ( $M$ ) tej substancji otrzymamy wyrażenie następujące

$$M = \frac{m \cdot 1,86}{\Delta t} = 1,86 \cdot \frac{m}{\Delta t}.$$

Podobnie jak woda zachowują się wszelkie inne rozpuszczalniki z tą tylko różnicą, że współczynnik, wyrażający stosunek obniżenia temperatury krzepnięcia do stężenia cząsteczkowego, posiada dla każdej z nich inną wartość. Tak np. gramocząsteczkowe obniżenie temperatury krzepnięcia ( $k_s$ )

kwasu octowego	wynosi 3,90°
kwasu siarkowego	„ 7,00°
czterochlorku węgla $\text{CCl}_4$	„ 29,80°
cykloheksanolu $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	„ 38,2°.

Wartość liczbowa tego gramocząsteczkowego obniżenia temperatury krzepnięcia ( $k_s$ ) jest zależna od wielkości kąta, pod którym przecinają się ze sobą krzywe prężności pary rozpuszczalnika ciekłego i stałego (rys. 117). Im mniejszy jest kąt nachylenia ( $\alpha$ ), tem większe będą obniżenia temperatur krzepnięcia rozpuszczalnika, wywołane rozpuszczeniem w nim 1 gramocząsteczki danego związku i odwrotnie.



Rys. 117.

Gramocząsteczkowe obniżenia temperatur krzepnięcia rozmaitych rozpuszczalników.

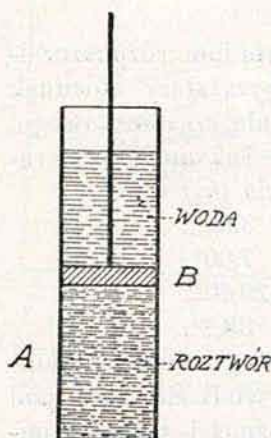
⊗ Zastosowanie termodynamiki do teorii roztworów opiera się, jak to widzieliśmy wy-

żej, na pojęciu ciśnienia osmotycznego. Dzięki temu możemy podczas zjawisk rozcieńczania roztworów wyzwolić pracę i odwrotnie przez nakład pracy zwiększyć stężenie roztworów. Dowiódł tego van't Hoff zapomocą następującego rozumowania. Wyobraźmy sobie cylinder  $A$ , w którym porusza się tłok  $B$ . Cylinder jest napełniony roztworem cukru. Tłok wykonany jest z błony Pfeffera, np. z gliny nasyconej osadem żelazocyjanku miedzi, przepuszczającej wodę i zatrzymującej cukier (rys. 118). ⊗

⊗ Mechanizm ten dałby możliwość zużytkowania ciśnienia osmotycznego roztworu do otrzymania pracy podobnie, jak ma-



szyna parowa pozwala nam otrzymać pracę z ciśnienia pary wodnej. Jeżeli bowiem napelnimy przestrzeń zawartą powyżej tłoka czystą wodą, otrzymamy ciśnienie na tłok *B*, skierowane ku górze (czyli wykonywujące pracę wbrew sile ciężenia). W miarę podnoszenia się tłoka, woda przenika do środka, i roztwór się rozcieńcza. ☒



Rys. 118.  
Cylinder z tłokiem  
półprzepuszczalnym.

☒ »Znaczenie praktyczne powyższych wywodów — powiada van't Hoff — polega na tem, że opisany wyżej mechanizm umożliwia zastosowanie do roztworów drugiej zasady termodynamiki, a mianowicie pozwala na wykonywanie zamkniętych obiegów odwracalnych, do których stosują się te zasady«. Powyżej zaznaczyliśmy już, że cylinder, zaopatrzony w tłok z błoną »półprzepuszczalną«, pozwala na wywołanie zmian stężenia roztworu przez wywarcie odpowiedniego ciśnienia. Roztwór zatem zachowuje się w opisanym wyżej przyrządzie tak, jak gaz, gdyż daje się ścisnąć i rozprężyć. ☒

Van't Hoff dowiódł na zasadzie rozumowań termodynamicznych, że wielkość cząsteczkowego obniżenia temperatury krzepnięcia rozpuszczalnika  $k_3$  zależy od bezwzględnej temperatury krzepnięcia i ciepła utajonego topnienia  $Q_t$ , a mianowicie wyraża się wzorem

$$k_3 = 0,02 \frac{T^2}{Q_t},$$

w którym  $k_3$  oznacza obniżenie temperatury krzepnięcia rozpuszczalnika, wywołane rozpuszczeniem 1 gramocząsteczki jakiegokolwiek ciała w 100 gr rozpuszczalnika,  $T$  — bezwzględna temperatura krzepnięcia rozpuszczalnika, a  $Q_t$  — ciepło utajone topnienia 1 gramocząsteczki rozpuszczalnika.

Analogiczny wzór wyprowadził Arrhenius dla cząsteczkowego podwyższenia temperatur wrzenia rozpuszczalników

$$k_2 = 0,02 \frac{T^2}{Q_p}$$

z tą różnicą, że  $Q_p$  oznacza w tym wypadku utajone ciepło parowania 1 gramocząsteczki rozpuszczalnika, a  $T$  — bezwzględną temperaturę wrzenia.

## ROZTWORY ELEKTROLITÓW.

Z rozważań nad ciśnieniem osmotycznym oraz prężnością pary roztworów wynika, że roztwory różnych substancyj w tym samym rozpuszczalniku, zawierające jednakową ilość gramocząsteczek w jednostce objętości, wywierają jednakowe ciśnienia osmotyczne, wykazują jednakowe: prężności pary, temperatury wrzenia i krzepnięcia.

Oparte na tych własnościach roztworów metody oznaczania ciężarów cząsteczkowych substancyj rozpuszczonych mają wielkie znaczenie praktyczne, ponieważ umożliwiają bezpośrednie oznaczenie wielkości ciężarów cząsteczkowych dowolnego rozpuszczalnego związku chemicznego, podczas gdy metoda pomiaru gęstości pary pozwalała na oznaczanie ciężarów cząsteczkowych wyłącznie substancyj łatwo lotnych.

Niewszystkie jednak substancje rozpuszczone wpływają w tak prawidłowy i równomierny sposób na ciśnienia osmotyczne, prężności pary oraz temperatury wrzenia i krzepnięcia roztworów. Roztwory soli, mocnych kwasów i zasad, zwłaszcza roztwory wodne, zachowują się nieco odmiennie, a mianowicie wykazują większe ciśnienia osmotyczne oraz większe obniżenia prężności pary rozpuszczalnika, a także większe obniżenia jego temperatury krzepnięcia i większe podwyższenia temperatury wrzenia, aniżeli wynika z osmotycznej teorii roztworów. Zachowują się one przeto podobnie jak gazy, ulegające dysocjacji, np. jak  $N_2O_4$ , rozpadający się na dwie cząsteczki  $NO_2$ , czyli innemi słowy zachowują się tak, jak gdyby ilość cząsteczek soli w roztworze była większa od tej, jaka powinnyby się w nim znajdować.

Van't Hoff ujął to odrębne zachowanie się soli w roztworach matematycznie, nadając równaniu stanu substancyj rozpuszczonych, zamiast pierwotnej postaci

$$Pv = RT$$

postać empiryczną

$$Pv = iRT,$$

w której  $i$  oznacza pewien współczynnik liczbowy. Dla roztworów substancyj normalnych współczynnik ten  $i = 1$ , natomiast dla roztworów soli, silnych kwasów i zasad jest on naogół większy od jedności  $i > 1$ , dochodząc najczęściej do 2, rzadziej do 3, a niekiedy nawet do 4.

Uzasadnienie tego zachowania się silnych elektrolitów w roztworach, zwłaszcza wodnych, nastroczało początkowo osmotycz-



nej teorii znaczne trudności i obniżało jej wartość w oczach przeciwników. Niebawem jednak te właśnie odstępstwa przyczyniły się do ugruntowania i rozpowszechnienia tej teorii.

Już od czasu klasycznych badań F a r a d a y'a nad zjawiskami elektrolizy roztworów wodnych było rzeczą znaną, że prąd elektryczny przenosi się w tych roztworach zapomocą jonów, na które rozpada się substancja rozpuszczona, czyli atomów lub grup atomowych, naładowanych elektrycznością (por. str. 262). Przypuszczano jednak, że rozkład soli na jony jest wynikiem działania prądu elektrycznego, przechodzącego przez roztwór. Dopiero szwedzki fizyk S v. A r r h e n i u s doszedł do wniosku w r. 1884, że rozszczepianie elektrolitów na jony nie jest wynikiem działania prądu elektrycznego, lecz samego rozpuszczalnika i dokonywa się podczas samego procesu rozpuszczania, że przeto w wodnych roztworach soli i innych elektrolitów, cząsteczki ich są w przeważnej części rozłożone, czyli »zdysocjowane« na jony.

Wspominaliśmy już w swoim czasie, że z pomiarów przewodnictwa elektrolitycznego wodnych roztworów soli, kwasów i zasad można z łatwością obliczyć stopień ich dysocjacji, czyli rozkładu na jony ( $\alpha$ ). Znając go, można też obliczyć wielkość współczynnika  $i$  w równaniu v a n't H o f f a i sprawdzić drogą pomiarów krioskopowych lub ebuljoskopowych czy metoda elektryczna daje te same wartości liczbowe na  $i$ , które otrzymujemy metodami osmotycznymi.

⊗ Weźmy np. elektrolit AB, rozpadający się w wodnym roztworze na dwa tylko jony A i B, według równania reakcji odwracalnej:  $AB \rightleftharpoons A' + B'$ .

Przypuśćmy, że rozpuściliśmy jedną gramocząsteczkę tego elektrolitu w  $v$  litrach roztworu i że stopień dysocjacji elektrolitu AB (obliczony na zasadzie przewodnictwa elektrolitycznego danego roztworu) wynosi  $\alpha$ . Otrzymamy wtedy w roztworze:

$$\begin{array}{rcl} \text{gramojonów } A' & \dots & \alpha \\ \text{„ } B' & \dots & \alpha \\ \text{niezdysocjowanych gramocząsteczek AB} & \dots & 1-\alpha \\ \hline \text{czyli razem} & \dots & 1-\alpha+2\alpha=1+\alpha \quad \otimes \end{array}$$

⊗ Współczynnik v a n't H o f f a » $i$ « jest z punktu widzenia teorii Arrheniusa jedynie liczbą, wskazującą ogólną ilość gra-

molekuł elektrolitu AB i jego gramojonów w objętości roztworu równej  $v$ , czyli  $i = 1 + \alpha$ .

W ten sposób można skontrolować wyniki metody osmotycznej z wynikami metody elektrolitycznej. ☒

Tak np. z pomiarów przewodnictwa elektrolitycznego molarnego roztworu chlorku sodu NaCl w wodzie, wykonanych przez Arrheniusa, oblicza się stopień dysocjacji tej soli  $\alpha = 0,82$ , to znaczy, że mamy tu do czynienia tylko z 0,18 nierozłożonymi gramocząsteczkami NaCl, 0,82 zaś gramocząsteczek rozkłada się na jony  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$ . Molarne roztwory NaCl zawiera zatem 0,82 gramjonu  $\text{Na}^+$  + 0,82 gramjonu  $\text{Cl}^-$  + 0,18 gramocząsteczek nierozłożonego NaCl, czyli razem 1,82 gramocząstek zamiast jednej gramocząsteczki. Według osmotycznej teorii van't Hoffa temperatura krzepnięcia molarnego roztworu jakiegokolwiek substancji w wodzie powinna wynosić  $-1,86^\circ$ . Molarne roztwory NaCl w omawianym wypadku zawiera nie 1 lecz 1,82 gramocząstek, przeto temperatura jego krzepnięcia powinna być 1,82 razy większa, czyli  $(-1,86) \cdot 1,82 = -3,386^\circ$ . Istotnie drogą bezpośredniego oznaczenia temperatury krzepnięcia molarnego roztworu chlorku sodu otrzymano dlań identyczną wartość  $-3,386^\circ$ .

W celu sprawdzenia słuszności powyższych wywodów Arrhenius oznaczył dla całego szeregu roztworów zasad, kwasów i soli w wodzie stopnie dysocjacji elektrolitycznej  $\alpha$  na podstawie pomiarów przewodnictwa elektrolitycznego, a następnie oznaczył temperatury krzepnięcia tychże roztworów i z otrzymanych temi metodami danych doświadczalnych obliczył wartości liczbowe współczynnika  $i$ , które okazały się zupełnie zgodne, jak to wynika z danych, przytoczonych w poniższej tabeli, wyjętej z pracy Arrheniusa, odnoszących się do roztworów molarnych.

#### Z A S A D Y

	$\alpha$ elektr.	$i = 1 + \alpha$ elektr.	$i$ osmot.
KOH	0,93	1,93	1,91
NaOH	0,88	1,88	1,96
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	0,84	2,67	2,69
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,80	2,59	2,59
$\text{NH}_4\text{OH}$	0,01	1,01	1,03



K W A S Y			
HCl	0,90	1,90	1,98
HJ	0,96	1,96	2,00
HNO <sub>3</sub>	0,92	1,92	1,94
HClO <sub>3</sub>	0,91	1,91	1,97
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,60	2,19	2,06
H <sub>2</sub> S	0,00	1,00	1,02

S O L E			
KCl	0,86	1,86	1,82
NaCl	0,82	1,82	1,90
NH <sub>4</sub> Cl	0,84	1,84	1,88
KJ	0,92	1,92	1,90
KBr	0,92	1,92	1,90
NaNO <sub>3</sub>	0,82	1,82	1,82
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,69	2,38	2,20
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,61	2,22	2,18
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,57	2,13	2,19
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,54	2,08	2,02

Teorja osmotyczna roztworów, uzupełniona teorją dysocjacji elektrolitów, rozwinęła się bardzo szybko, obejmując wszystkie dziedziny chemji i rzucając na nie nowe światło (por. wykł. VII).

Dalszym rozwojem teorji osmotycznej i jej konsekwencjami zajmuje się chemja fizyczna, nam wystarczy narazie ta krótka wzmianka.

⊗ Dodać tu należy, że nowsze badania G o s h a, B j e r r u m a, zwłaszcza zaś D e b y e'a i H ü c k e l a dowiodły, że sposób obliczania stopnia dysocjacji, podany przez A r r h e n i u s a, nie jest zupełnie ścisły, ponieważ nie uwzględnia on wzajemnego elektrostatycznego oddziaływania jonów zarówno na siebie, jak i na obojętne cząsteczki rozpuszczalnika. Uwzględniając tę okoliczność, D e b y e i H ü c k e l wyprowadzili dla t. zw. współczynnika aktywności elektrolitów, wzór bardziej złożony, którego wyprowadzenie i znaczenie czytelnik znajdzie w nowszych podręcznikach chemji fizycznej. ⊗

## X. CHLOROWCE.

### 1. CHARAKTER OGÓLNY.

Po szczegółowem omówieniu czterech typowych pierwiastków niemetalicznych: wodoru, tlenu, azotu i węgla, wyzyskanem zarazem do stopniowego zapoznania się z najważniejszymi pod-