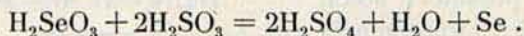


raturze eutektycznej *C*. Z kształtu tego wykresu wynika przeto, że azotan potasu rozpuszcza się w stałym azotanie sodu tylko częściowo, a mianowicie najwyżej w stosunku wagowym, odpowiadającym składowi punktu *D*, azotan sodu zaś rozpuszcza się w azotanie potasu, najwyżej w stosunku, odpowiadającym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

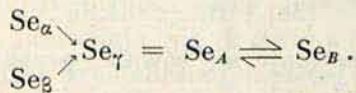
Otrzymywanie selenu ze szlamu komorowego polega na ługowaniu tego ostatniego stężonym roztworem cyjanku potasu, w którym selen rozpuszcza się jako selenocyjanek KCNSe . Roztwory selenocyjanku potasu, zadane kwasami mineralnemi, rozkładają się samorzutnie na cyjanowodór i selen, wydzielający się w postaci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

metalicznym; jest to szara masa krystaliczna, nierozpuszczalna w dwusiarczku węgla i przewodząca prąd elektryczny.

Według nowszych badań selen γ jest prawdopodobnie mieszaniną dwóch odmian selenu: selenu A (Se_A) i selenu B (Se_B), różniących się między sobą wyglądem, własnościami chemicznymi oraz zdolnością przewodzenia elektryczności. Selen A powstaje podczas ogrzewania selenu α do temperatury $80-130^\circ$. Stanowi on kruchą masę krystaliczną koloru szarego z odcieniem i czerwonym, nie przewodzącą elektryczności. Powyżej 160° selen A zamienia się na selen B , właściwy selen metaliczny, koloru niebieskawo-szarego, ciągliwy i kowalny, dobrze przewodzący prąd elektryczny. Obie te odmiany, selen A i selen B znajdują się w stanie wzajemnej równowagi $Se_A \rightleftharpoons Se_B$, zależnej od temperatury: wraz ze wzrostem temperatury równowaga przesuwana się na korzyść selenu metalicznego B . Przez szybkie ochłodzenie selenu ogrzanego do temperatury 200° można otrzymać selen B w zwykłej temperaturze.

Przejście więc rozmaitych odmian selenu można wyrazić za pomocą następującego schematu:



Ogniwa selenowe. Pod wpływem promieni świetlnych o długich falach przewodnictwo elektryczne selenu wzrasta, a w ciemności wraca do wartości pierwotnej, aczkolwiek w dosyć wolnym tempie. Ta zmiana przewodnictwa elektrycznego selenu pod wpływem światła polega na przesunięciu równowagi $Se_A \rightleftharpoons Se_B$ na korzyść selenu B , czyli w tym samym kierunku, w jakim się ona przesuwana pod wpływem wzrostu temperatury. To zachowanie się selenu metalicznego względem światła wykorzystano w konstrukcji t. zw. ogniw selenowych, stosowanych do przenoszenia obrazów świetlnych na odległość oraz w telefonji i fotometrii.

☒ Na światłoczułości selenu polega też t. zw. »oko elektryczne«. Jest to małe selenowe ogniwo, włączone w obwód dzwonka elektrycznego. W ciemności obwód jest otwarty, ponieważ selen nie przewodzi prądu. Wystarczy jednak słabe światło lampki albo nawet zapalki, aby obwód zamknąć i wprawić w ruch dzwonek. »Oko elektryczne« używane jest

jako sygnał alarmowy przeciw włamaniom w bankach, magazynach i t. p. zakładach. ☒

Własności chemiczne. Selen, podobnie jak i siarka, występuje w związkach jako pierwiastek 2, 4 i 6-cio-wartościowy; jako dwuwartościowy — w połączeniu z wodorem oraz w związkach z metalami, zwanych selenkami, jako 4 i 6-cio-wartościowy — w połączeniach z chlorowcami oraz tlenem. Częsteczka pary selenu jest dwuatomowa w granicach temperatur od 900° — 1800° , w roztworach natomiast cząsteczka selenu jest 8-o, 6-cio, oraz dwu-atomową.

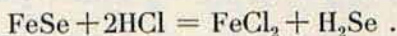
Selen łączy się, podobnie jak siarka, ze wszystkimi pierwiastkami, z wyjątkiem helowców, siarki oraz telluru. Związki selenu posiadają skład i budowę chemiczną, podobną do odpowiednich związków siarki.

SELENOWODÓR H_2Se .

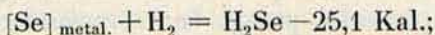
Selenowodór H_2Se powstaje przez działanie wodoru na ogrzany selen. Reakcja ta jest jednak ograniczona i prowadzi do stanu równowagi:



Selenowodór otrzymuje się również przez działanie kwasów na selenki, np.

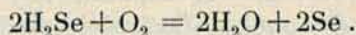


Podobnie jak siarkowodór jest on gazem o wstrętnym zapachu; jest bardzo trujący. Skrapla się w temperaturze -42° , zestala się w -64° . Jego ciepło tworzenia się jest ujemne i wynosi:



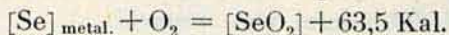
jest to przeto związek endotermiczny, w przeciwieństwie do słabo egzotermicznego siarkowodoru. Dlatego też jest on mniej trwały od siarkowodoru. Wodne roztwory selenowodoru wykazują odczyn słabo kwaśny. Jest on więc kwasem słabym, dwuzasadowym, jednak znacznie silniejszym od siarkowodoru. Sole jego, zwane selenkami, są naogół nierozpuszczalne, z wyjątkiem selenków potasowców i wapniowców, które w wodnych roztworach są shydrolizowane na wodorotlenki.

Wodne roztwory selenowodoru utleniają się dosyć szybko tlenem powietrza na wolny selen, wydzielający się w stanie stałym:



ZWIĄZKI TLENOWE.

Selen tworzy z tlenem tylko jeden związek o składzie SeO_2 , zwany dwutlenkiem selenu. Powstaje on bezpośrednio podczas spalania selenu w tlenie lub powietrzu:



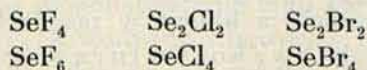
Jest to substancja stała, sublimuje nie topiąc się i krystalizuje w postaci długich białych igieł. W zamkniętej rurce topi się w temperaturze 340° .

Dwutlenek selenu rozpuszcza się łatwo w wodzie i tworzy substancję krystaliczną, zwaną kwasem selenawym H_2SeO_3 . Jest to słaby kwas, którego sole, zwane seleninami, są naogół trudnorozpuszczalne w wodzie, z wyjątkiem seleninów potasowców, które wykazują w roztworze odczyn zasadowy. Seleniny są izomorficzne z odpowiednimi siarczynami, tworzą z nimi kryształy mieszane w dowolnych stosunkach wagowych, czyli rozpuszczają się wzajemnie w stanie stałym. Sam selen jest izomorficzny z wolną siarką.

Zarówno wolny kwas selenawy, jak i jego sole, odtleniają się łatwo na wolny selen, działają przeto utleniająco.

Przez działanie czynnikami silnie utleniającymi na kwas selenawy H_2SeO_3 otrzymuje się kwas selenowy H_2SeO_4 w postaci białej masy krystalicznej, topiącej się w temperaturze 58° . Jest to kwas niemal tak silny jak kwas siarkowy, jednak mniej trwały, ponieważ podczas ogrzewania rozkłada się na wodę, dwutlenek selenu i tlen. Sole jego, zwane selenianami, są podobnie jak siarczany łatworozpuszczalne w wodzie. Tworzą one sole podwójne ogólnego typu: $\text{Me}^I_2\text{SeO}_4 \cdot \text{Me}^{II}\text{SeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oraz aluny selenowe typu: $\text{Me}^I_2\text{SeO}_4 \cdot \text{Me}^{III}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Wszystkie seleniany są izomorficzne z odpowiednimi siarczanami.

Z chlorowcami selen tworzy bezpośrednio następujące połączenia:



4. TELLUR Te.

Występowanie i własności. Tellur Te jest pierwiastkiem jeszcze rzadszym aniżeli selen. W stanie rodzimym występuje obok srebra i złota. Nieco częściej występują tellurki metali, towarzyszące siarczkom. Tellur wydobywa się przeważnie w Ame-

ryce Północnej jako produkt uboczny podczas rafinowania miedzi. Dotychczas nie znalazł on szerszych zastosowań technicznych.

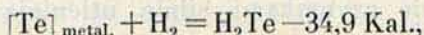
Odkrycia telluru dokonał Reichenstein w r. 1782, lecz dopiero Klapproth uznał go za pierwiastek odrębny, a Berzelius zbadał dokładniej jego związki.

Tellur występuje tylko w dwóch postaciach alotropowych, a mianowicie jako tellur bezpostaciowy oraz metaliczny. Tellur metaliczny nie jest izomorficzny ani z siarką, ani też z selenem. Podobnie, jak poprzednie tlenowce, łączy się bezpośrednio z wszystkimi innymi pierwiastkami chemicznymi, z wyjątkiem helowców, siarki i selenu. W związkach występuje jako pierwiastek 2, 4 i 6-cio-wartościowy. Względem wodoru jest on dwuwartościowy.

TELLUROWODÓR TeH_2 .

Tellurowodór TeH_2 jest, podobnie jak siarkowodór i selenowodór, gazem bezbarwnym o wstrętnym zapachu, podobnym do zapachu czosnku; skrapla się w temperaturze 0° i krzepnie w -57° , tworząc masę krystaliczną.

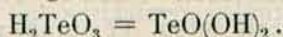
Związek ten jest jeszcze bardziej endotermiczny, aniżeli selenowodór:



dlatego też jest on mniej trwały od selenowodoru i siarkowodoru. Tellurowodór jest kwasem silniejszym zarówno od selenowodoru, jak i siarkowodoru (por. str. 430). Sole kwasu tellurowodorowego, zwane tellurkami, przypominają pod każdym względem siarczki i selenki.

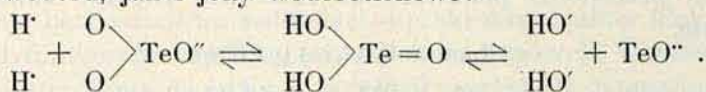
ZWIĄZKI Z TLENEM.

Tellur tworzy z tlenem dwa połączenia: dwutlenek telluru TeO_2 i trójtlenek TeO_3 . Dwutlenek telluru otrzymuje się bezpośrednio przez spalanie telluru w powietrzu. Jest on w wodzie prawie nierozpuszczalny. Nieco łatwiej rozpuszcza się w kwasach, a obficie w zasadach. Roztwory jego w zasadach dają sole kwasu tellurawego H_2TeO_3 , kwasu bardzo nietrwałego, który się równie łatwo utlenia, jak i odtlenia. W roztworach kwaśnych mamy do czynienia z solami wodorotlenku zasadowego



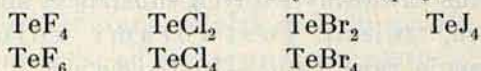
Kwas tellurawy posiada zatem charakter związku dwójakiego czyli amfoterycznego. Jest on jednocześnie słabym

bokwasowy i słabozasadowy, czyli może odszczepiać zarówno jony wodoru, jak i jony wodorotlenowe:



Trójtlenek telluru TeO_3 otrzymuje się pośrednio przez odwadnianie kwasu tellurowego H_2TeO_4 , jako proszek pomarańczowo-żółty, rozpuszczalny tylko w stężonych roztworach zasad. Kwas tellurowy H_2TeO_4 otrzymuje się przez utlenianie kwasu tellurawego środkami silnie utleniającymi. Jest to bardzo słaby kwas, znany w stanie wolnym tylko w postaci wodzianu krystalicznego $\text{H}_6\text{TeO}_6 = \text{Te}(\text{OH})_6$. Wodzian ten zachowuje się względem silnych kwasów jako bardzo słaba zasada, a zatem podobnie jak i kwas tellurawy posiada charakter związku dwojakiego: zasadowo-kwasowego.

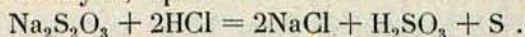
Z chlorowcami tellur tworzy następujące połączenia:



Na zaznaczenie zasługuje fakt, że tellurany są izomorficzne z osmianami, np. $\text{K}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jest izomorficzny z $\text{K}_2\text{OsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sole zaś kwasów chlorowcotellurowych są izomorficzne z chlorowcosolami platyny, np. K_2TeCl_6 jest izomorficzny z K_2PtCl_6 .

5. STANY KOLOIDALNE MATERJI.

Mleko siarkowe. Podczas wytrącania siarki z wodnych roztworów tiosiarczianów, wielosiarczoków i innych związków siarkowych zdarza się niejednokrotnie, że wydziela się ona w stanie tak daleko posuniętego rozdrobnienia, iż nie opada na dno naczyń, lecz tworzy trwałe zawiesiny, zwane mlekiem siarkowym (»lac sulfuris«), przechodzące bez zmiany przez sączki ze zwykłej bibuły. Do demonstrowania tego zjawiska można użyć bardzo rozcieńczonych wodnych roztworów tiosiarczianu sodowego, z których siarka zostaje wytrącona przez działanie kwasów mineralnych, np.



Otrzymana w ten sposób mleczna zawiesina siarki przechodzi bez zmiany przez sączki z bibuły; po dodaniu do niej roztworów elektrolitów, np. chlorku sodu lub glinu, strąca się ona w postaci drobnutkich kłaczków, z łatwością zatrzymywanych przez

sączek. Oddzielona w ten sposób siarka, po skłóceniu z czystą wodą, przechodzi ponownie do roztworu, tworząc zawieszinę trwałą.

STANY KOLOIDALNE.

Zjawisko powstawania trwałych subtelných zawiesin występuje poza siarką w roztworach innych substancyj stałych, trudno-rozpuszczalnych w wodzie, jeśli tylko substancje te wydzielają się w stanie wolnym z wodnych roztworów ich związków. Jeśli np. będziemy przepuszczać strumień siarkowodoru przez 0,5%-wy roztwór arszeniku As_2O_3 w wodzie, otrzymamy trwałą, żółto-czerwoną zawieszinę siarczku arsenu As_2S_3 . Podobnie, jeśli na bardzo rozcieńczony wodny roztwór¹⁾ chlorku lub bromku potasu podzielimy kilkoma kroplami 0,1 molarne roztworu azotanu srebra, otrzymamy mleczno-białą zawieszinę chlorku srebra lub mleczno-szarą zawieszinę bromku srebra; zawiesiny te przechodzą przez sączki ze zwykłej bibuły.

Takie subtelne zawiesiny różnych substancyj stałych trudno-rozpuszczalnych, zwiemy roztworami koloidalnymi, a same substancje zawieszone—koloidami.

Aczkolwiek koloidy różnią się od zwykłych osadów, jednak nie można uważać ich za odrębne postacie alotropowe lub polimorficzne danych substancyj stałych. Są to tylko układy z fazami, znajdującymi się w stanie bardzo daleko posuniętego rozdrobnienia—czyli dyspersji; jest to stan poniekąd analogiczny do innych stanów skupienia materji, jak gazowy, lub stan roztworu.

Omawiając poprzednio stopnie niejednorodności fizycznej materji (str. 7), wspomnieliśmy już i o stanie koloidalnym, stanowiącym naturalne przejście od zawiesin mikroskopowych do roztworów właściwych. Zaznaczyliśmy wówczas, że zawiesiny »ultramikroskopowe« (roztwory koloidalne), występują wtedy tylko, gdy średnica ziaren substancji zawieszonej w ośrodku gazowym, ciekłym lub stałym waha się w granicach od 0,1 μ do 1 μ .

Pojęcie koloidów wprowadził do nauki po raz pierwszy w r. 1861 angielski chemik Thomas Graham w następujących okolicznościach. Uczony ten badał szybkość dyfuzji roztworów różnych substancyj przez błony tego rodzaju, jak np. pęcherz zwierzęcy lub papier pergaminowy. Zauważył, że sub-

¹⁾ Bierze się 100 cm^3 0,002 molarne roztworu chlorku potasu lub 0,002 do 0,003 molarne roztworu bromku potasu i zadaje się 1 lub 2 cm^3 0,1 molarne roztworu azotanu srebra.

stancje krystaliczne, np. sole, kwasy i inne rozpuszczalne związki mineralne przenikały przez błony te dość szybko, substancje bezpostaciowe natomiast, np. skrobia, białko, klej i t. p. nie dyfundowały zupełnie, lub niezmiernie powoli. Uogólniając te spostrzeżenia, Graham wygłosił pogląd, że wszystkie rodzaje materij przyrodzonych dają się podzielić na dwie różne kategorie substancyj: 1) krystalicznych i 2) kleistych, nazwanych przez niego koloidami (od colla — klej). Wodne roztwory tych substancyj koloidalnych nazwał on — hydrozolami, alkoholowe — alkoholozolami, glicerynowe — glicerozolami i t. d. Największą osobliwość tych roztworów koloidalnych, czyli zolów stanowi własność zmieniania się pod wpływem niewielkich ilości elektrolitów na skrzepy galaretowate — czyli na żele (gele). W ten sposób z hydrozoli powstają — hydrożele, z alkoholozoli — alkoholżele i t. d.

Jeśli np. do uprzednio omówionych hydrozoli siarki, siarczku arsenu lub chlorku srebra dodamy roztworu soli lub kwasu, zauważymy powstawanie kłaczkowatych osadów, dających się z łatwością odsączyć od bezbarwnego, przezroczystego roztworu. To samo zjawisko możemy obserwować na przykładzie koloidalnego roztworu zwykłego białka kurzego w wodzie. Jeśli roztwór ten zadamy nasyconym roztworem siarczanu amonowego, białko straci się pod postacią galaretowatych kłaczek, stanowiących hydrożel białka.

Podział materji na krystaloidy i koloidy, proponowany przez Grahama, okazał się błędny. Wiemy bowiem obecnie, że niema odrębnych materij koloidalnych, są tylko odrębne stany materji: krystaliczny i koloidalny, czyli stan daleko posuniętego rozdrobnienia materji (»układ rozproszony«).

METODY OTRZYMYWANIA ROZTWORÓW KOLOIDALNYCH.

Rozpatrując stany koloidalne, jako układy rozproszone, możemy zgóry przewidzieć, że każdy rodzaj materji, zarówno pierwiastek, jak i związek chemiczny, można przeprowadzić w stan koloidalny. Cel ten osiągnąć można dwoma odrębnymi sposobami: przez kondensację układów bardziej rozproszonych, czyli właściwych roztworów, lub też przez daleko posunięte rozdrobnienie — rozpylenie układów gruboziarnistych, czyli zwykłych osadów i zawiesin. Wszystkie dotychczas stosowane sposoby otrzymywania roztworów koloidalnych dają

się istotnie podzielić według The Svedberga (1907) na metody kondensacyjne oraz dyspersyjne.

Najdawniejsze, praktykowane już przez alchemików, a zatem najdokładniej opracowane i zróżniczkowane są metody »kondensacyjne«. Istota ich polega na tem, że wychodząc z układów bardziej rozproszonych, jakimi są roztwory »prawdziwe« elektrolitów oraz nieelektrolitów, wywołuje się w tych układach zapomocą odpowiednich reakcyj chemicznych częściową kondensację rozpuszczonych cząsteczek lub jonów na większe skupienia, na agregaty ultramikroskopowe. Skupienia takie można osiągnąć różnemi sposobami. Najczęściej stosuje się procesy odtleniania, dalej utlenianie, hydrolizę i strącanie.

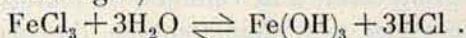
Reakcje odtleniania stosuje się w celu otrzymania koloidalnych roztworów metali szlachetnych. Mechanizm tych reakcyj sprowadza się do odebrania jonom danego metalu ich ładunku elektrycznego, wskutek czego elektrycznie obojętne atomy tych metali łączą się ze sobą w większe skupienia, w cząstki ultramikroskopowe. Proces odtleniania dokonywa się przez działanie wodoru *in statu nascendi*, albo przez działanie odpowiednich związków organicznych, np. alkoholi wielowartościowych, aldehydów, węglowodanów, fenoli, hydrazyny i t. p. połączeń, działających odtleniająco.

Pierwsze nieświadome zastosowania tej metody sięgają końca XVI i początków XVII wieku. Ówczesni alchemicy otrzymywali bowiem purpurowe (koloidalne) roztwory złota metalicznego, t. zw. »aurum potable«, przez odtlenianie roztworów soli złota zapomocą olejków eterycznych.

Znacznie później, na schyłku XVIII stulecia, uczona angielfka, pani Fulhame (1794), opracowała szereg metod otrzymywania koloidalnych roztworów metali. Z metod tych najważniejsza okazała się metoda otrzymywania barwnych roztworów złota i srebra przez redukcję wodnych roztworów soli tych metali zapomocą eterowych roztworów fosforu. Reakcja ta jest jednak dosyć kapryśna i niezawsze się udaje; dlatego łatwiej otrzymać purpurowe hydrozole złota sposobem, polegającym na odtlenianiu rozcieńczonych roztworów soli kwasu chlorozłotowego zapomocą świeżych roztworów taniny¹⁾.

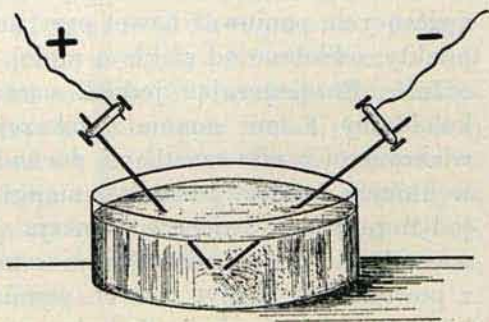
¹⁾ W tym celu przygotowuje się 0,01% - wy roztwór $\text{KAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ w świeżo przedestylowanej wodzie i zobojętnia się go zapomocą najczystszej węgla potasu K_2CO_3 , aż reakcja stanie się obojętna lub słabo alkaliczna. Do 100

Metodą hydrolizy najłatwiej można otrzymać hydrozole wodorotlenku żelazowego²⁾



Metody dyspersyjne (rozpraszające) Svedberg dzieli na metody dyspersyjne chemiczne oraz elektryczne. Istota metod chemicznych polega na tem, że daną substancję stałą, znajdującą się w stanie daleko posuniętego rozdrobnienia mechanicznego, poddaje się trawiącemu działaniu rozcieńczonych roztworów kwasów, zasad lub soli, a następnie łączy się czystą wodą. Pod działaniem tych roztworów wzajemne spójenia cząstek substancji trawionej, rozluźniają się tak dalece, że w zetknięciu z czystą wodą rozprasza się ona w niej pod postacią roztworu koloidalnego. Z tego rodzaju zjawiskami, zwanymi procesami peptyzacji, spotykamy się na każdym kroku w pracowniach chemicznych, zwłaszcza podczas wykonywania analiz wagowych, a mianowicie podczas strącania soli trudnorozpuszczalnych z roztworów i przemywania otrzymanych osadów czystą wodą. Jeśli np. strącimy zapomocą amonjaku z roztworu chlorku żelazowego (5 cm³ nasyconego roztworu FeCl₃ w 100 cm³ wody) galaretowaty osad wodorotlenku żelazowego, przemyjemy go czystą wodą na sączku, a następnie rozdzielimy do kilku kolbek i skłócimy z dużą ilością wody, do której dodano po kilka kropel roztworu kwasu solnego, chlorku żelazowego i chlorku glinu— to po pewnym czasie zauważymy, że woda zabarwi się na kolor czerwono-brązowy, wskutek powstawania hydrozolu wodorotlenku żelazowego Fe(OH)₃.

Metody elektryczne po-



Rys. 147.

Otrzymywanie koloidalnych roztworów metali metodą Brediga.

cm³ wody świeżo przedestylowanej dodaje się 5 do 10 cm³ tego 0,01 %-go roztworu KAuCl₄·4H₂O, wodę ogrzewa się do wrzenia i do wrzącego roztworu dodaje się w powolnem tempie kroplami świeżo przygotowany 1 %-wy roztwór taniny, aż do wystąpienia silnego zabarwienia czerwonego.

²⁾ W tym celu do 200 cm³ wrzącej wody destylowanej dodaje się stopniowo 20 cm³ świeżo przygotowanego 2 %-go roztworu FeCl₃ (żółtego). Zauważymy wówczas, że słabożółte zabarwienie roztworu zmienia się stopniowo na mocno czerwono-brązowe, wskutek powstającego hydrozolu Fe(OH)₃.

legają na rozpylaniu materiału katody w łuku Volty, wytwarzanym przez prądy stałe lub zmienne w jakiegokolwiek cieczy obojętnej, najczęściej w wodzie (metoda Brediga, rys. 147, str. 489). Metody te bywają stosowane niemal wyłącznie do otrzymywania koloidalnych roztworów metali, zwłaszcza szlachetnych, jak np. złota, srebra, platyny oraz miedzi.

CHARAKTERYSTYCZNE WŁASNOŚCI ROZTWORÓW KOLOIDALNYCH.

Najbardziej znaną cechą roztworów koloidalnych jest ich niejednorodność optyczna, przejawiająca się w tem, że roztwory te, przezroczyste w świetle przechodzącym, wydają się mętne, lub co najmniej opalizują w świetle odbitem. Wszystkie roztwory koloidalne wykazują t. zw. zjawisko Tyndalla (str. 8), polegające na tem, że światło, padające na roztwór koloidalny, przenika przezeń tylko częściowo, część promieni świetlnych odbija się bowiem od cząstek zawieszonych i rozprasza na wszystkie strony. Dlatego też wiązka światła zbieżnego, przechodząca przez roztwór koloidalny, jest w ciemności widzialna na całej swej drodze jako jasna smuga. Jeśli tę smugę będziemy obserwowali pod mikroskopem o silnem powiększeniu, to i wówczas nie rozróżnimy w niej oddzielnych punktów świecących, ponieważ nawet przy największych powiększeniach punkty, oddalone od siebie o mniej niż 0,2 μ , nie dają się rozróżnić. Rozcieńczając jednak coraz bardziej badany roztwór koloidalny, a tem samem zwiększając odległości pomiędzy zawieszonymi w nim cząstkami, dochodzimy wreszcie do momentu, w którym zamiast jednolitej smugi świetlnej ukazują się pojedyncze jasno świecące punkty. Wprawdzie nawet w tych warunkach nie obserwujemy samych cząstek koloidalnych z powodu ich nazbyt małych wymiarów, ale zato widzimy odbite od nich promienie świetlne i możemy policzyć ich ilość w jednostce objętości. Na tem polega t. zw. ultramikroskopowe badanie roztworów koloidalnych, które przyczyniło się znakomicie do poznania istoty tych stanów.

Badania ultramikroskopowe roztworów koloidalnych wykazały między innemi, że zawieszone w tych roztworach cząstki są ożywione nieustannym ruchem, że przemykają się bezładnie jedne około drugich na podobieństwo »roju komarów«. Innemi słowy wykazują one t. zw. ruchy Brownowskie, obserwowane w zawiesinach mikroskopowych już w wieku XVIII-ym, a nieco dokładniej

zbadane po raz pierwszy przez angielskiego botanika R. Browna w r. 1827. Ruchy te są w ścisłym znaczeniu tego słowa nieustanne, mogą bowiem trwać całymi latami (por. str. 168, rys. 66).

Nowsze badania doświadczalne Perrina, Svedberga oraz Dąbrowskiego dowiodły, że ruchy Brownowskie cząstek zawieszonych powstają wskutek nieustannych uderzeń, wykonywanych przez cząsteczki cieczy o cząstki koloidalne. Stanowią one przeto ilustrację ruchów cieplnych cząsteczek. Dowodzi tego nie tylko wygląd zjawiska i jego trwałość i niezależność od czynników zewnętrznych, ale ponadto wykazana przez prof. Smoluchowskiego ścisła ilościowa zgodność wyników pomiarów statystycznych, wykonanych nad niemi, z obliczeniami teoretycznymi, opartymi na teorii kinetycznej materji.

Dodać należy, że badania nad ruchami Browna, występującymi w zawiesinach mikroskopowych oraz roztworach koloidalnych, przyczyniły się do potwierdzenia hipotezy atomowej i cząsteczkowej, pozwalając bezpośrednio obliczać liczbę cząsteczek, zawartych w jednostce objętości.

Z innych własności fizycznych roztworów koloidalnych zasługują na uwagę własności elektryczne. Stwierdzono doświadczalnie, że pod wpływem pola elektrycznego zachodzi w hydrozolah t. zw. kataforeza elektryczna, polegająca na tem, że cząstki koloidalne wędrują bądź ku anodzie, bądź też ku katodzie. A więc ku anodzie (+) wędrują (konwekcja anodowa) cząstki roztworów koloidalnych metali, siareczków, chlorków, krzemionki, skrobi i t. p., ku katodzie (—) natomiast (konwekcja katodowa) wędrują cząstki roztworów koloidalnych wodorotlenków, oksyhemoglobiny, błękitu metylenowego i t. p. Zdarzają się jednak roztwory koloidów elektrycznie obojętnych, jak np. roztwory czystego białka.

Zjawisko kataforezy elektrycznej, obserwowane pierwotnie w zawiesinach mikroskopowych substancyj stałych w cieczach, tłumaczono początkowo w ten sposób, że podczas zetknięcia ciał stałych z cieczami, powstają różnice potencjałów, wskutek tego, że ciała o większej stałej dielektrycznej ładują się dodatnio względem cieczy, ciała zaś o mniejszej — ujemnie. W rzeczywistości zjawisko kataforezy jest wywoływane przeważnie przez adsorbcję jonów elektrolitów przez cząstki koloidu. Stwierdzono bowiem doświadczalnie, że ładunki elektryczne cząstek koloidów są o wiele większe od ładunków jonów jedno-

dwu- i trój-wartościowych, mogą bowiem dochodzić do 50-cio względnie 100-krotnej wartości ładunku jonu jednowartościowego. Ponadto zarówno znak, jak i wielkość tych ładunków zależy nie tylko od natury cząstek samego koloidu, ale także od rodzaju jonów znajdujących się w roztworze.

Ładunki elektryczne cząstek koloidów wywołują wzajemne odpychanie się, przeciwdziałające zbijaniu się cząstek w większe zespoły, a tem samem przyczyniają się do trwałości tych zawiesin. Dlatego też wszystkie procesy, powodujące zubożenie ładunków elektrycznych, wywołują zbijanie się cząstek koloidów w większe skupienia, opadające na dno naczyń, innemi słowy wywołują koagulację, czyli ścinanie się roztworów koloidalnych.

Zjawiska koagulacji łatwo można wykazać na przykładzie hydrozoli siarki¹⁾, siarczku arsenu, względnie białka kurzego, jeśli owe hydrozole zadać roztworami soli lub kwasów. Przytem wytrącone koloidy, czyli hydrozele, mogą w pewnych wypadkach tworzyć ponownie hydrozole (np. w przypadku białka kurzego) jeśli je skłócić z czystą wodą.

RODZAJE ROZTWORÓW KOLOIDALNYCH.

Cząstki koloidu, czyli t. zw. fazy rozproszonej, mogą być ogólnie gazowe, ciekłe, lub stałe. Ze swej strony również i środowiska, w których owe cząstki są zawieszone, czyli ogólnie mówiąc — środowiska rozpraszające, mogą być gazowe, ciekłe, lub też stałe. Z tych sześciu możliwości daje się utworzyć 9 kombinacji dwójkowych, obejmujących wszystkie możliwe rodzaje stanów koloidalnych. W chemii spotykamy się jednak częściej tylko z następującymi trzema rodzajami roztworów koloidalnych:

faza rozproszona	środowisko rozpraszające	utwory koloidalne
ciekła	ciekłe	emulsoidy
stała	ciekłe	suspensoidy
stała	stałe	suspensoidy stałe.

¹⁾ Trwałe roztwory siarki koloidalnej przygotowuje się w sposób następujący: 50 gr krystalicznego tiosiarczku sodu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) rozpuszcza się w 30 cm^3 wody; jednocześnie odważa się w większej zlewce 70 gr stężonego kwasu siarkowego ($d=1,84$), który stawia się na lód. Do tak ochłodzonego kwasu wlewa się stopniowo roztwór tiosiarczku, wskutek czego wydziela się gęsta masa żółtej siarki. Do mieszaniny tej dodaje się 30 do 50 cm^3 wody i ogrzewa od 10 do 15 minut na łaźni wodnej poniżej 80° , otrzymując żółtą ciecz przezroczystą, którą się cedzi przez watę szklaną. Jeśli roztwór ten rozcieńczymy, daje się on dość długo przechowywać.

Ciekłe układy koloidalne dzielą się zatem na dwie zasadniczo różne grupy, a mianowicie na suspensoidy oraz na emulsoidy.

Typowymi przedstawicielami suspensoidów są roztwory koloidalne złota, srebra, siarki, siarczku antymonu i innych, przedstawicielami zaś emulsoidów są znane każdemu roztwory białka kurzego lub żelatyny.

Suspensoidy są naogół bardzo podobne do zwykłych mikroskopowych zawiesin substancyj stałych w cieczach, czyli do t. zw. suspensyj. Podobnie jak zwykle suspensje dają się one rozdzielać zapomocą bardzo intensywnego odwirowywania, wskutek czego faza rozproszona wydziela się pod postacią stałych proszków niekrystalicznych. Częstki suspensoidów są zwykle naładowane elektrycznością ujemną, lub też dodatnią i dlatego roztwory suspensoidów są naogół bardzo wrażliwe na minimalne nawet dawki elektrolitów, które zobojętniają ładunki elektryczne i wywołują przez to koagulację koloidu. Raz wytracone z roztworów, suspensoidy nie przechodzą najczęściej ponownie do roztworu, a zatem procesy ich koagulacji są nieodwracalne. Suspensoidy nie wywierają wreszcie większego wpływu ani na napięcie powierzchniowe, ani też na tarcie wewnętrzne rozpuszczalnika, czyli środowiska rozpraszającego.

W przeciwieństwie do tego zachowania się suspensoidów, emulsoidy wywołują już w minimalnych stężeniach znaczne zwiększenie tarcia wewnętrznego środowiska rozpraszającego i obniżają silnie jego napięcia powierzchniowe, wskutek czego wszystkie niemal emulsoidy pienia się z łatwością, jeśli je skłócimy z powietrzem lub innym gazem obojętnym.

Pod względem elektrycznym cząstki emulsoidów są naogół obojętne, to też nie wędrują one w polu elektrycznym, a małe dawki elektrolitów nie ścinają ich, dawki zaś duże wywołują zjawiska t. zw. galarecenia, czyli podziału suspensoidu na dwie nie mieszające się ze sobą warstwy ciekłe — z jednej strony na rozpuszczalnik, zawierający dodany elektrolit — z drugiej zaś strony na galaretę, zawierającą cały niemal zasób fazy dyspersyjnej, przenikniętej rozpuszczalnikiem. W zetknięciu z czystym rozpuszczalnikiem galarety te przechodzą ponownie do roztworu; procesy galarecenia emulsoidów są zatem naogół odwracalne, w przeciwieństwie do nieodwracalnych procesów ścinania się suspensoidów (skrzepy). Emulsoidy

moga jednak, podobnie jak i suspensoidy, ulegać nieodwracalnym procesom ścinania, tworząc żele, czyli skrzepy nie przechodzące ponownie do roztworu (białko podczas gotowania).

Żele i galarety. Produkty koagulacji roztworów koloidalnych nazywają się skrzepami, żelami lub galaretami. Wykazują one bardzo różną budowę wewnętrzną, najczęściej ziarnistą, czasem jednak gąbczastą, siatkową, piankową lub komórkową. Większość skrzepów nie daje się z powrotem przeprowadzić w stan roztworu — czyli zolu. Większość galaret natomiast pęcznieje w zetknięciu z rozpuszczalnikiem, t. j. wchłania w siebie rozpuszczalnik, zwiększając objętość i ostatecznie przechodzi w stan roztworu. Pęcznienie galaret sztywnych można najłatwiej obserwować na zwykłej żelatynie, jeśli skrawek jej pogrążymy częściowo w wodzie.

Elastyczne twory galaretowate, śliskie w dotknięciu, posiadają budowę siatkową albo komórkową. Wynika to z tego, że galarety powstają jako produkty koagulacji emulsoidów. Proces ten polega na tem, że ultramikroskopowe kropelki koloidu zlewają się ze sobą, tworząc kropelki początkowo bardzo małe, następnie coraz to większe, szczepiające się ze sobą zapomocą subtelnych strug — nici, wskutek czego tworzy się budowa siatkowa. Taka siatka tężeje następnie i wytwarza układ, podobny do elastycznego szkieletu lub rusztowania, wypełnionego ciekłym roztworem. W innych razach zlewające się ze sobą cząstki koloidu wytwarzają błony, otaczające kropelki rozpuszczalnika, wobec czego powstaje budowa komórkowa, gąbczasta galaret.

Chemja stanów koloidalnych rozwinęła się dopiero w bieżącym stuleciu. Stanowi ona już obecnie ważny odłam chemji fizycznej, rozrastający się bardzo szybko i nabierający coraz większego znaczenia nie tylko dla biologji, ale i dla techniki chemicznej (garbarstwa, farbiarstwa).

XII. AZOTOWCE.

1. CHARAKTER OGÓLNY.

Do głównej grupy azotowców zalicza się oprócz azotu następujące pierwiastki: fosfor P, arsen As, antymon Sb i bizmut Bi. Pierwiastki te stoją w analogicznym stosunku do azotu, jak tlenowce do tlenu oraz chlorowce do fluoru. Są to pierwiastki