

OBIEG DWUTLENKU WĘGLA W PRZYRODZIE.

Z tego, co poprzednio było powiedziane o składzie powietrza atmosferycznego, wiemy już, że zawiera ono zaledwie 0,03% dwutlenku węgla. Ta napozór tak nieznaczna ilość tego gazu w powietrzu odgrywa jednak bardzo ważną rolę w zjawiskach przyrodzonych, zwłaszcza że znajduje się w ciągłym obiegu, ponieważ na powierzchni kuli ziemskiej zachodzą na wielką skalę procesy chemiczne, połączone zarówno z wydzielaniem, jak i pochłanianiem tego gazu. Dwutlenek węgla znajduje się przeto w ciągłym obiegu; składają się nań następujące procesy:

a) Procesy przysparzające dwutlenku węgla. Wszystkie palne materiały węglowe, ulegając spalaniu, zamieniają się na gazowy dwutlenek węgla. Jak wiadomo, roczna produkcja samego węgla kamiennego wynosi około $1\,100\,000\,000 = 1,1 \cdot 10^9$ tonn. Węgiel ten, ulegając spalaniu w piecach domowych oraz w paleniskach fabrycznych, dostarcza atmosferze

$$1,1 \cdot \frac{44}{12} \cdot 10^9 = 4,03 \cdot 10^9 \text{ tonn CO}_2.$$

Proces spalania węgla kamiennego jest tylko jednym z licznych procesów spalania, zachodzących na powierzchni naszej kuli ziemskiej. Procesy oddychania zwierząt i roślin są w gruncie rzeczy również niczem innym, jak procesami powolnego spalania substancyj węglowych. Dorosły człowiek wydziela w ciągu jednej doby przeciętnie 1,2 kg dwutlenku węgla, zatem w ciągu całego roku około 440 kg. Cały przeto ród ludzki, zaludniający ziemię w ilości około 1700 milionów osobników, dostarcza atmosferze ziemskiej corocznie około

$$0,75 \cdot 10^9 \text{ tonn CO}_2,$$

czyli przeszło 18% ilości, wytwarzającej się podczas spalania całorocznej produkcji węgla kamiennego.

Jeszcze większych ilości dwutlenku węgla dostarcza atmosferze proces powolnego spalania resztek zwierzęcych, a w szczególności szczątków roślinnych. Według obliczeń Liebiga 1 hektar ziemi rodzajnej wydziela w ciągu roku do dwóch tonn dwutlenku węgla, czyli 1 km² do 200 tonn CO₂. A że powierzchnia ziemi rodzajnej wynosi około 100 milionów km², przeto z tego jednego źródła otrzymuje atmosfera corocznie

około $20 \cdot 10^9$ tonn CO_2 , czyli prawie pięć razy więcej, aniżeli skutkiem spalania węgla kamiennego.

Wyziewy wulkaniczne dostarczają atmosferze większych jeszcze ilości dwutlenku węgla, obliczanych w przybliżeniu na $30 \cdot 10^9$ tonn. Z wyliczonych wyżej źródeł atmosfera ziemską otrzymuje zatem corocznie

55.10⁹ do 60.10⁹ tonn dwutlenku węgla,

a że cały zasób dwutlenku węgla w atmosferze wynosi około

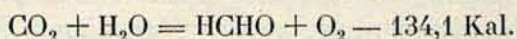
23.10¹¹ tonn (według Clarka $2,2 \cdot 10^{12}$ tonn),

przeto ten roczny przyrost wynosiłby $\frac{1}{42}$ do $\frac{1}{38}$, czyli przeciętnie $\frac{1}{40}$ całego jego zasobu. Innemi słowy zawartość dwutlenku węgla w powietrzu atmosferycznym powinna by wzrastać w dwójnasób w ciągu lat 40, w ciągu lat 80 w trójnasób czyli do 0,09%. Tymczasem analizy powietrza atmosferycznego, wykonywane z dostateczną dokładnością od lat przeszło 100, nie wykazały żadnego uchwytne go przyrostu ilości dwutlenku węgla w atmosferze.

Wynika stąd, że na powierzchni ziemskiej zachodzą jednocześnie na wielką skalę procesy, połączone z pochłanianiem dwutlenku węgla, które dość dokładnie równoważą omówione wyżej procesy wydzielania tego gazu.

b) Procesy pochłaniające dwutlenek węgla. Głównym takim procesem, połączonym z pochłanianiem olbrzymich ilości dwutlenku węgla z atmosfery, jest proces żywienia się roślin. Już pod koniec XVIII-go stulecia, w r. 1779 chemik holenderski Ingenhousz, lekarz nadworny cesarzowej Marji Teresy, wykrył, że rośliny żywią się dwutlenkiem węgla z powietrza. Stwierdził on mianowicie, że na świetle słonecznym odbywa się w zielonych częściach roślin, zawierających chlorofil, asymilacja dwutlenku węgla, polegająca na redukcji tego związku na węglowodany, podczas której jednocześnie wydziela się wolny tlen.

Chemizm tego zawilego procesu ma polegać, według A. d. Baeyera (1870), w początkowym swem stadium, na tworzeniu się aldehydu mrówkowego HCHO z dwutlenku węgla, pochłanianego przez liście roślin z powietrza oraz z wody, czerpanej korzeniami z gleby. Zgodnie z tem przebieg tego procesu wyraziłby się równaniem



W zielonych jednak częściach roślin aldehyd mrówkowy występuje w ilościach znikomych. Jako pierwszy, uchwytany produkt asymilacji występuje wyłącznie skrobia, której skład wyraża się wzorem $(C_6H_{10}O_5)_n$. Wobec tego botanicy przyjmują, że tworzący się początkowo aldehyd mrówkowy zamienia się pod wpływem enzymów natychmiast na skrobię, w myśl równania:



Poza temi szczegółami chemizmu procesu asymilacji zasadnicze znaczenie ma dla nas również strona energetyczna tego procesu, polegająca na tem, że proces redukcji dwutlenku węgla i wody na aldehyd mrówkowy jest procesem wybitnie endotermicznym, połączonym z pochłanianiem 134,1 Kal. na gramocząsteczkę aldehydu, a więc procesem, wymagającym znacznego nakładu pracy. Tę olbrzymią pracę wykonywują rośliny zielone kosztem energii świetlnej, dostarczanej im przez promienie słoneczne. Rośliny pobierają przeto w rzeczywistości energję promieni słonecznych, magazynując ją pod postacią związków węglowych, wytwarzanych z dwutlenku węgla i z wody drogą redukcji tych połączeń.

Rośliny zielone są zatem na powierzchni kuli ziemskiej jedynymi producentami wolnej energii chemicznej. Energję tę czerpią one z promieniowania słonecznego i nagromadzają w postaci związków węglowych. Olbrzymie ilości ciepła, wytwarzane obecnie podczas procesów spalania węgla, drzewa, torfu i ropy naftowej i zużytkowywane do poruszania maszyn, wozów i warsztatów, zarówno jak światło, wytwarzane w płomieniach gazowych i elektrycznych, są w istocie swej energją promienistą słońca, tą samą, która przed milionami lat oświećlała naszą ziemię, a zamagazynowana przez rośliny, dotrwała dotąd w utajonej postaci w węglu i w innych bitumach, nagromadzonych w wierzchnich warstwach skorupy ziemskiej.

Becquerel obliczył już w r. 1868, że w ciągu okresu wegetacyjnego roślinność 1 km² zwartego lasu asymiluje 200 tonn węgla, co odpowiada 733 tonnom dwutlenku węgla, roślinność zaś 1 km² zwartej łąki asymiluje 350 tonn węgla, co odpowiada 1283 tonnom CO₂. Przeciętnie zatem 1 km² zwartej roślinności asymiluje rocznie około 1000 tonn dwutlenku węgla. Przyjmując połowę tej liczby, czyli 500 tonn dwutlenku węgla, jako średnią intensywność procesu asymilacji dla rodzajnej

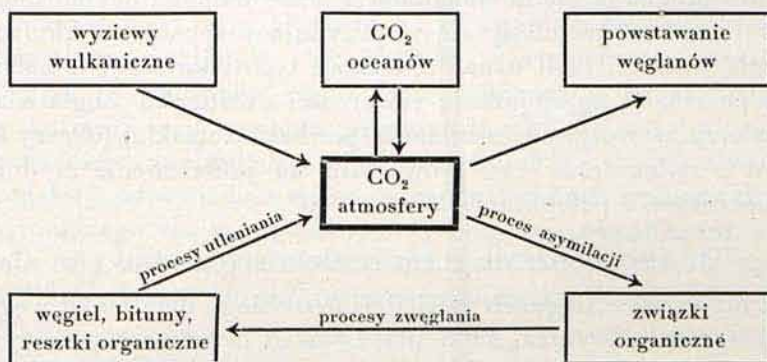
powierzchni kuli ziemskiej oraz przyjmując ową powierzchnię za 100 milionów km^2 otrzymamy, że sam proces asymilacyjny roślin pochłonie corocznie z atmosfery ziemskiej

$$50 \cdot 10^9 \text{ tonn CO}_2,$$

czyli mniej więcej taką samą ilość dwutlenku węgla, jaką dostarczają atmosferze procesy spalania materij węglowych oraz wyziewy wulkaniczne.

Znaczne ilości dwutlenku węgla zostają trwale usuwane z atmosfery na wytworzenie złoży węglanów wapniowców. Według obliczeń Clarka, oceany osadzają corocznie $1,4 \cdot 10^9$ tonn węglanu wapnia CaCO_3 ; ilość ta odpowiada pochłonięciu $0,6 \cdot 10^9$ tonn dwutlenku węgla.

Jak wynika z powyższych danych, w przyrodzie dokonywa się na wielką skalę bezustanny obieg dwutlenku węgla, który w przeżywaney przez nas epoce geologicznej prowadzi do stanu równowagi dynamicznej, dającej się wyrazić schematycznie w sposób następujący:



Bardzo poważnym regulatorem ilości dwutlenku węgla w powietrzu atmosferycznym są niewątpliwie wody oceaniczne. Z powodu bowiem znacznej rozpuszczalności tego gazu w wodzie, wody oceanów zawierają olbrzymie jego ilości, nieporównanie większe od ilości znajdujących się w atmosferze. Według obliczeń Murray'a ilość dwutlenku węgla w wodach oceanicznych ma wynosić $60 \cdot 10^{15}$ tonn, czyli prawie 30 000 razy więcej niż cała ilość tego gazu w atmosferze.

☒ Wreszcie zwrócić tu musimy uwagę na rolę dwutlenku węgla, jako regulatora temperatury na powierzchni kuli ziemskiej. Badania Pouilleta i Tyndalla dowiodły, że dwu-

tlenek węgla (podobnie jak para wodna) pochłania promienie ciepłe (niewidzialne) w większej mierze, niż widzialne promienie światła. W ten sposób dwutlenek węgla, pomimo nieznacznej jego zawartości w powietrzu, odgrywa w atmosferze ziemskiej ważną rolę, taką samą, jaką oszklenie w oranżeryjach. Podobnie jak szkło, tak samo dwutlenek węgla (i para wodna) przepuszczają promienie świetlne słońca (o krótkich falach), idące ku ziemi, natomiast pochłaniają i zatrzymują promienie ciepłe (o długich falach), które ziemia wysyła w przestrzeń wszechświatową. Na zasadzie danych doświadczalnych Arrhenius obliczył, że gdyby atmosfera ziemska była zupełnie pozbawiona dwutlenku węgla, wówczas nastąpiłoby obniżenie średniej temperatury powłoki powietrznej o 21°. ☒

☒ Jakkolwiek więc w ciągu ostatniego stulecia zawartość dwutlenku węgla w atmosferze nie uległa dającej się zauważyć zmianie, to jednak nie jest wykluczone, że w ciągu okresów geologicznych zawartość dwutlenku węgla w atmosferze mogła ulegać pewnym wahaniom i że te wahania chemicznego składu powietrza odbiły się w decydujący sposób na klimacie naszej planety. Jeśli uznać słuszność tych wywodów, to należy przypuścić, że zmniejszenie zawartości dwutlenku węgla w atmosferze wywoływało oziębienie powłoki ziemskiej (okresy lodowe), zwiększenie zaś prowadziło do podniesienia średniej temperatury i polepszenia klimatu. ☒

POCHODZENIE TLENU ATMOSFERYCZNEGO.

Z tego wszystkiego, co powiedziano o obiegu dwutlenku węgla w przyrodzie, wynika, że w przeżywanej przez nas epoce geologicznej istnieje w przybliżeniu równowaga pomiędzy procesami, wytwarzającymi wolny dwutlenek węgla, a procesami, pochłaniającymi go.

Inna sprawa, czy zawsze tak było oraz czy w ubiegłych epokach geologicznych atmosfera ziemska posiadała taki sam skład chemiczny jak obecnie.

Dane geologiczne oraz geochemiczne przemawiają za tem, że w dawno minionych epokach geologicznych, zwłaszcza w okresie powstawania stałej powłoki ziemskiej, atmosfera ziemska składała się przeważnie z azotu, pary wodnej, dwutlenku węgla oraz wodoru i najprawdopodobniej wolnego tlenu. Po wytworzeniu się stałej skorupy ziemskiej i jej

ochłodzeniu do temperatury 100° , przeważna część pary wodnej uległa skropleniu, wytwarzając rozległe morza i oceany. Od chwili tej rozpoczął się na wielką skalę proces pochłaniania dwutlenku węgla, zarówno przez te wody, jak i przez skały plutoniczne, złożone przeważnie z krzemianów, które pod działaniem wody i dwutlenku węgla przeobrażały się na węglany, wydzielając jednocześnie wolną krzemionkę. Wskutek tego procesu wietrzenia krzemianów zasób dwutlenku węgla w atmosferze szybko się zmniejszał. Jednocześnie pojawiły się w wodach morskich, a następnie na lądzie, pierwsze organizmy roślinne, które poczęły redukować dwutlenek węgla na związki organiczne, wydzielając jednocześnie wolny tlen.

W owych odległych epokach geologicznych, wobec większej zawartości procentowej dwutlenku węgla w atmosferze oraz wobec wyższej temperatury powierzchni ziemskiej, roślinność była bezporównania bujniejsza od dzisiejszej. To też proces asymilacji dwutlenku węgla przebiegał w o wiele szybszym tempie i procent wolnego tlenu w atmosferze stale wzrastał.

W myśl powyższej hipotezy Arrheniusa cały zasób wolnego tlenu, znajdujący się obecnie w atmosferze ziemskiej, powstał z dwutlenku węgla, zaasymilowanego przez rośliny. Na korzyść tego poglądu przemawia fakt, że zasoby węgla kamiennego, znajdujące się w wierzchnich warstwach skorupy ziemskiej, odpowiadają w przybliżeniu zasobom wolnego tlenu, znajdującego się w atmosferze. Geologowie współcześni oceniają całą ilość węgla kamiennego na $0,74 \cdot 10^{13}$ — $0,5 \cdot 10^{15}$ tonn, ilość ta zużyłaby do całkowitego spalania na dwutlenek węgla $1,33 \cdot 10^{15}$ tonn tlenu. Tymczasem zasób wolnego tlenu w powietrzu wynosi $1,22 \cdot 10^{15}$.

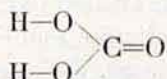
8. KWAS WĘGLOWY I NADWĘGLOWY. HYDROLIZA SOLI.

KWAS WĘGLOWY H_2CO_3 .

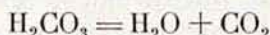
Podkreśliliśmy uprzednio wielką rozpuszczalność dwutlenku węgla w wodzie, wyróżniającą się znamiennie od nieznacznej rozpuszczalności gazów obojętnych w rodzaju wodoru, tlenu, azotu i t. p. Ta wielka rozpuszczalność dwutlenku węgla w wodzie wskazuje sama przez się na to, że mamy tu do czynienia z działaniem natury chemicznej. Domniemanie to potwierdzają własności i zachowanie się wodnych roztworów dwutlenku węgla, a mianowicie ich smak kwaśny oraz zachowanie się

wobec roztworów lakmusu, barwiących się w roztworze dwutlenku węgla na kolor słabo czerwony, podobnie jak w roztworach słabych kwasów.

Podczas procesu rozpuszczania dwutlenku węgla w wodzie, łączy się on częściowo z wodą na związek H_2CO_3 , zwany kwasem węglowym, którego cząsteczka posiada następującą budowę:



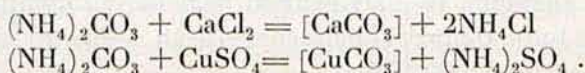
Ten kwas węglowy jest związkiem chemicznym bardzo nietrwałym i może istnieć jedynie tylko w rozcieńczonych roztworach wodnych. W stanie bezwodnym rozpada się on całkowicie na swe składniki



Pod względem chemicznym kwas węglowy przedstawia słaby kwas dwuzasadowy, tworzący dwa szeregi soli, sole kwaśne i normalne, np.



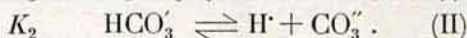
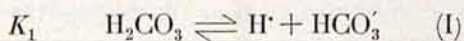
Ponieważ węglany wszystkich innych metali oprócz potasowców i węglanu amonu są w wodzie trudno rozpuszczalne, przeto działając roztworem węglanu amonowego na roztwory soli innych metali, otrzymujemy stale osady węglanów tych soli, np.:



Z kwaśnych węglanów łatwo rozpuszczalne w wodzie są sole potasowców i amonu, np. KHCO_3 , NaHCO_3 , NH_4HCO_3 , trudniej nieco kwaśne węglany wapniowców, zwłaszcza kwaśny węglan wapnia $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$. Jeśli przeto do rozcieńczonego roztworu wodorotlenku wapniowego wpuszczać strumień dwutlenku węgla, naprzód tworzy się osad węglanu wapniowego CaCO_3 , który następnie pod działaniem nadmiaru kwasu węglowego zamienia się w dwuwęglan $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, rozpuszczający się w wodzie.

Jakieśmy wyżej wspomnieli, kwas węglowy jest kwasem słabym, który w wodnych roztworach odszczepia tylko w nie-

znacznym stopniu jony wodorowe. Dysocjacja ta przebiega w dwóch stadiach:



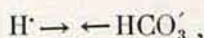
W roztworach przeważa pierwszy stopień dysocjacji. Stała dysocjacji elektrolitycznej pierwszego stopnia wynosi:

$$K_1 = \frac{(\text{H}^+) \cdot (\text{HCO}_3')}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 3040 \cdot 10^{-10}$$

Drugi (II) stopień dysocjacji jest bardzo nieznaczny: jego stała wynosi:

$$K_2 = \frac{(\text{H}^+) \cdot (\text{CO}_3'')}{(\text{HCO}_3')} = 0,6 \cdot 10^{-10},$$

albowiem po odsczepieniu jednego atomu wodoru w postaci jonu zachodzi silne przyciąganie wzajemne:



i odsczepienie drugiego atomu wodoru napotyka już na znaczny opór.

Ze stosunku liczbowego tych dwóch stałych

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{3040}{0,6} = 5066$$

wynika, że pierwszy stopień dysocjacji elektrolitycznej jest 5066 razy większy od drugiego.

Ażeby dać bardziej uchwytne wyraz tego stopnia dysocjacji kwasu węglowego przytoczę, że w 0,05 molarnym¹⁾ wodnym roztworze ulega dysocjacji na jony wodorowe 0,17% kwasu węglowego.

Wspominaliśmy już kilkakrotnie, że moc kwasów w roztworach jest zależna od stopnia ich dysocjacji elektrolitycznej (por. str. 257). W uzupełnieniu tych wzmianek ogólnikowych przytoczymy kilka danych liczbowych, ilustrujących stopień dysocjacji ważniejszych kwasów mineralnych.

¹⁾ Roztworem 1,0 molarnym nazywamy roztwór, zawierający jedną gramocząsteczkę substancji rozpuszczonej w litrze wody, 1,0 normalnym zaś roztwór zawierający jeden gramorównoważnik w litrze wody.

STOPIEŃ DYSOCJACJI KWASÓW ROZCIEŃCZONYCH¹⁾

Kwas	Stężenie	Stopień dysocjacji
Kwas jodowodorowy HJ.	1,0 norm.	90,0%
„ bromowodorowy HBr	1,0 „	90,0%
„ azotowy HNO ₃	1,0 „	88,9%
„ chlorowodorowy (solny) HCl	1,0 „	87,5%
„ nadmanganowy HMnO ₄ . . .	1,0 „	80,5%
„ siarkowy H ₂ SO ₄	1,0 „	51,0%
„ fosforowy H ₃ PO ₄	(0,5 molarny) 1,0 norm.	16,0%
„ fluorowodorowy HF	(1/2 molarny) 1,0 norm.	7,0%
„ węglowy H ₂ CO ₃	0,1 „	0,17%
„ siarkowodorowy H ₂ S	(0,05 molarny) 0,1 norm.	0,07%
„ cyjanowodorowy HCN	(0,05 molarny) 0,1 norm.	0,01%
„ borowy H ₃ BO ₃	0,1 „	0,01%
	(1/100 molarny)	

Otrzymujemy stąd następujące stężenia jonów wodorowych:

STĘŻENIE JONÓW WODOROWYCH.

Stężenie kwasu	HJ	HBr	HNO ₃	HCl	HMnO ₄
1,0 molar.	0,9	0,9	0,9	0,9	0,8
0,1 „	$0,9 \cdot 10^{-1}$	$0,9 \cdot 10^{-1}$	$0,9 \cdot 10^{-1}$	$0,9 \cdot 10^{-1}$	$0,8 \cdot 10^{-1}$
Stężenie kwasu	H ₂ SO ₄	HF	H ₂ CO ₃	H ₂ S	HCN
1,0 molar.	0,5	—	—	—	—
0,1 „	$0,5 \cdot 10^{-1}$	$0,7 \cdot 10^{-2}$	$0,2 \cdot 10^{-2}$	$0,7 \cdot 10^{-3}$	$0,1 \cdot 10^{-3}$

STOPIEŃ DYSOCJACJI KWASÓW STĘŻONYCH

Kwas	Stężenie	Stopień dysocjacji
H ₂ SO ₄	98%	0,7%
HNO ₃	63%	9,6%
HCl	36%	13,3%

¹⁾ Podane tutaj liczby posiadają wyłącznie charakter porównawczy, albowiem zgodnie z nowoczesnymi poglądami na dysocjację «mocnych elektrolitów» (a więc: kwasów, zasad i soli) należy uważać wszystkie «mocne» kwasy jako całkowicie zdysocjowane w rozcieńczonych roztworach wodnych.

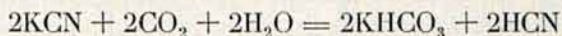
Z zestawień tych wynika przedewszystkiem, że t. zw. silne kwasy mineralne w rodzaju HJ , HBr , HNO_3 są w rozcieńczonych wodnych roztworach, praktycznie rzeczy biorąc, prawie całkowicie rozłożone, czyli zdysocjowane na jony. Natomiast bardzo słabe kwasy w rodzaju H_2CO_3 lub HCN są prawie całkowicie niezdisocjowane.

W roztworach stężonych nawet tak silne kwasy, jak kwas siarkowy, są zdysocjowane w stopniu stosunkowo nieznacznym, to też działają one w roztworach stężonych znacznie mniej energicznie, aniżeli w roztworach bardziej rozcieńczonych.

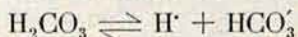
Co się tyczy kwasu węglowego, to z danych, przytoczonych w powyższej tablicy, wynika, że większość kwasów mineralnych, stale używanych w laboratorjach chemicznych, jest o wiele silniejsza od niego. Dlatego też wszystkie te kwasy rozkładają z łatwością węglany, wydzielając z nich wolny kwas węglowy, rozkładający się momentalnie na wodę i dwutlenek węgla:



Tylko takie kwasy, jak kwas siarkowodorowy, cyjanowodorowy i borowy są jeszcze słabsze od kwasu węglowego. Dlatego też np. cyjanek potasowy, przechowywany w naczyniach, do których ma dostęp powietrze, zamienia się powoli, pod wpływem dwutlenku węgla powietrza, na węglan potasowy:



Według ścisłych pomiarów P u s c h a z r. 1916 stała dysocjacji kwasu węglowego pierwszego stopnia:



wynosi $7,42 \cdot 10^{-4}$ (zamiast $3,04 \cdot 10^{-7}$, jak podano wyżej). Ta znaczna różnica wywołana jest tem, że pomiary P u s c h a dotyczą ilości kwasu węglowego, istniejącego w roztworze w postaci wodzianu H_2CO_3 , z ogólnej zaś ilości rozpuszczonego dwutlenku węgla 99% znajduje się w postaci bezwodnika węglowego CO_2 , a tylko mniej niż 1% jako wodzian. Ta wartość stałej dysocjacji odpowiada stanowisku kwasu węglowego w szeregu homologicznym, a mianowicie:

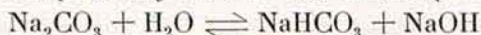
kwas węglowy: $\text{HO}-\text{COOH}$ $K = 7,42 \cdot 10^{-4}$

kwas mrówkowy: $\text{H}-\text{COOH}$ $K = 2,14 \cdot 10^{-4}$

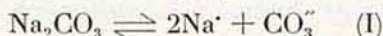
kwas octowy: CH_3-COOH $K = 1,75 \cdot 10^{-5}$

ZJAWISKA HYDROLIZY SOLI.

Ta słabość kwasu węglowego wywołuje swoiste zachowanie się jego soli normalnych w wodnych roztworach. Wszystkie mianowicie rozpuszczalne węglany ulegają w wodnych roztworach t.zw. procesowi hydrolizy, czyli częściowemu rozkładowi na wolną zasadę oraz na sól kwaśną:



albo z punktu widzenia teorii jonów:



więc w sumie $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}^+ + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$

A że wodorotlenki potasowców są w rozcieńczonych roztworach wodnych prawie całkowicie zdysocjowane na jony (o wiele silniej od soli kwaśnych), przeto też wodne roztwory węglanów, zamiast reagować obojętnie, wykazują stałe reakcję silnie zasadową, co łatwo wykazać, dodając do roztworów sody (Na_2CO_3) i potażu (K_2CO_3) fenoloftaleiny, gdyż roztwór zabarwia się na różowo.

Zjawisko hydrolizy soli słabych kwasów w wodnych roztworach pochodzi stąd, że woda nie jest związkiem całkiem obojętnym pod względem elektrochemicznym (por. str. 260). Widzieliśmy bowiem, że nawet najczystsza woda, nie zawierająca domieszek żadnych substancji obcych, przewodzi stałe prąd elektryczny, aczkolwiek w stopniu bardzo słabym. Fakt ten wskazuje na to, że woda ulega w bardzo nieznacznym stopniu dysocjacji elektrolitycznej na jony wodorowe H^+ i wodorotlenowe OH^-



a zatem może wykazywać w bardzo słabym stopniu zarówno własności kwasowe, jak i zasadowe.

Stała dysocjacji wody na jej jony wynosi

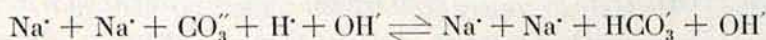
$$\text{w temperaturze } 20^\circ: K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,1 \cdot 10^{-14}$$

to znaczy, że w temperaturze pokojowej 10 000 000 litrów wody zawiera tylko jeden gramojon jonów wodorowych i jeden gramojon jonów wodorotlenowych.

W porównaniu przeto z kwasem węglowym woda jest kwasem przeszło 27 milionów razy słabszym¹⁾. W rozcieńczonych roz-

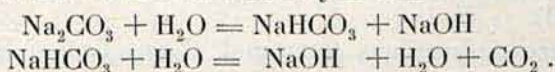
¹⁾ W porównaniu jednak do HCO_3^- , jako kwasu dysocjującego na H^+ i CO_3^{--} woda jest kwasem tylko 545 razy słabszym.

tworach soli tę siłę wody jako kwasu potęguje w znacznej mierze, w myśl prawa działania mas, olbrzymia przewaga jej masy. Dlatego też w wodnych roztworach woda działa rozkładająco na węglany, odbierając im częściowo metal, w myśl równania:

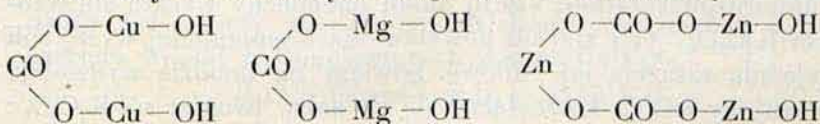


Z pomiarów stałej dysocjacji elektrolitycznej wody w różnych temperaturach wynika, że wraz ze wzrostem temperatury stopień elektrolitycznego rozkładu wody wzrasta szybko, naogół szybciej aniżeli stopień dysocjacji elektrolitycznej kwasów mineralnych. Równolegle wraz temperaturą wzrasta działanie hydrolityczne wody na sole słabych kwasów, co można wykazać na przykładzie roztworu octanu sodowego, zadanego roztworem fenoloftaleiny. Roztwór ten jest w temperaturze pokojowej bardzo słabo zabarwiony na kolor różowy. W miarę nagrzewania, zabarwienie różowe potęguje się, co dowodzi, że i stopień hydrolizy soli wzrasta. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej, roztwór powraca do pierwotnego swego zabarwienia.

Na tem spotęgowaniu działania hydrolitycznego wody w wyższych temperaturach polega rozkład wodnych roztworów sody i potażu podczas ich gotowania na wolne zasady, na wodorotlenek sodowy i potasowy. Własność tę wyzyskiwano dawniej w celu technicznego otrzymywania tych związków przez długotrwałe gotowanie roztworów odnośnych soli



Działaniem hydrolitycznem wody tłumaczy się również fakt doświadczalny, że na drodze mokrej nie można otrzymać normalnych węglanów metali, których wodorotlenki posiadają charakter słabych zasad, a tylko węglany zasadowe, jak np.

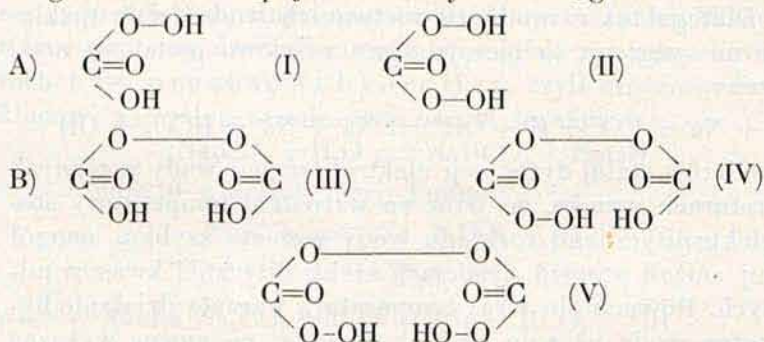


W tych przypadkach woda działa hydrolizująco jako słaby kwas.

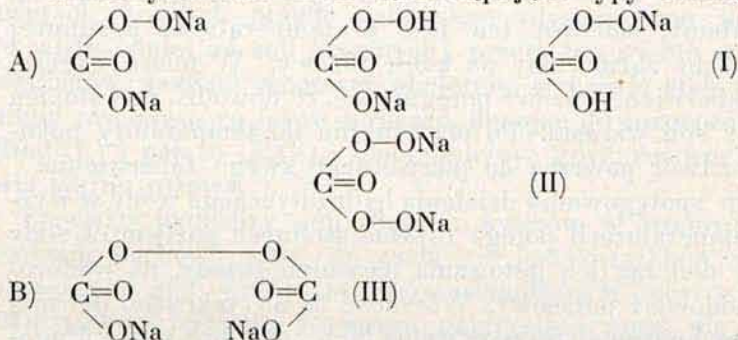
KWASY NADWĘGŁOWE.

Od kwasu węglowego wyprowadzają się różne nadwęglany, zależnie od tego, czy jedna, czy też obie grupy wodorotlenowe

zostają zastąpione przez grupę nadtlenową OOH. Teoretycznie mogą istnieć następujące kwasy nadwęglowe:



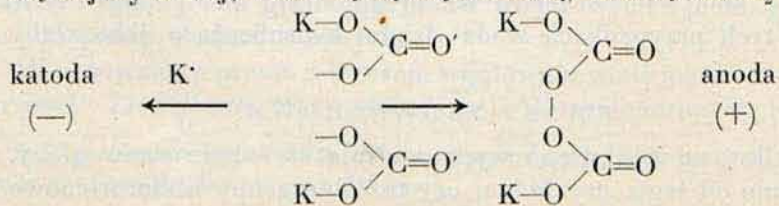
W rzeczywistości znane są następujące typy nadwęglanów:



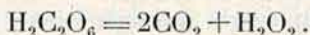
które wyprowadzają się od trzech kwasów nadwęglowych (I, II i III).

Pierwsze nadwęglany otrzymał Constam i Hansen za pomocą elektrolizy roztworów węglanu potasu w temperaturze -15° . Bliżej zbadał je Wolffenstein (1908).

Podczas elektrolizy stężonych wodnych roztworów węglanu potasowego K_2CO_3 powstają na anodzie niewielkie ilości soli trudnorozpuszczalnej, której skład chemiczny wyraża się wzorem $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$. Ten sposób powstawania wspomnianej wyżej soli wyjaśnia zarazem jej budowę, bowiem na anodzie wydzielają się anjony KCO_3^{\cdot} , które łączą się ze sobą, tworząc sól $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$:



Związek ten jest solą t. zw. kwasu nadwęglowego $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$, połączenia bardzo nietrwałego, rozkładającego się samorzutnie według równania

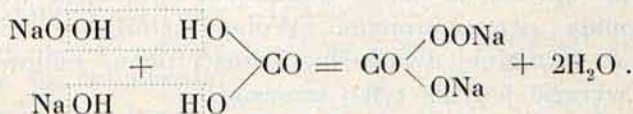
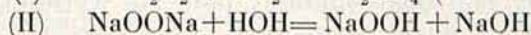
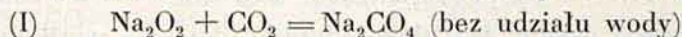


Kwas nadwęglowy należy do grupy związków nadtlenowych, zawierających nietrwałe wiązanie nadtlenowe (pertlenowe)



nadające tym połączeniom charakter nader silnie utleniający.

Nadwęglany otrzymuje się również innymi sposobami, jak np.:



Sole te posiadają ograniczone zastosowanie techniczne głównie ze względu na swą nietrwałość.

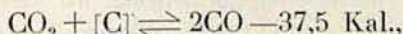
9. TLENEK I PODTLENEK WĘGLA. GAZY GENERATOROWE.

TLENEK WĘGLA CO.

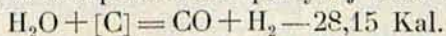
Tlenek węgla jest gazem bezbarwnym, bez zapachu, nieco lżejszym od powietrza (1 litr waży 1,2502 gr), bardzo trudno skraplającym się: temp. krytyczna $t_k = -138,7^\circ$, temp. wrzenia: $t_w = -191,58^\circ$, temp. krzepnięcia: $t_t = -204,98^\circ$.

W przyrodzie występuje w wyziewach wulkanicznych.

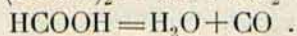
Związek ten powstaje przez spalanie węgla wobec niedostatecznego dostępu powietrza, technicznie zaś otrzymuje się przez odtlenienie dwutlenku węgla zapomocą rozżarzonego węgla:



nadto zaś tworzy się podczas działania pary wodnej na rozżarzony węgiel w temperaturach powyżej 1000° :

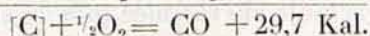
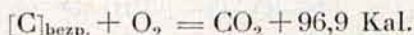


W praktyce laboratoryjnej tlenek węgla otrzymujemy zazwyczaj z niektórych kwasów organicznych, jak np. kwasu mrówkowego HCOOH lub z kwasu szczawiowego $(\text{COOH})_2$ przez odjęcie składników wody zapomocą stężonego kwasu siarkowego:

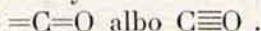


(W celu otrzymania tego gazu ogrzewa się 1 cz. suchego mrówczanu sodu z 5 cz. stężonego kwasu siarkowego w małych ilościach, następnie zaś usuwa się płomień).

Z własności tlenku węgla najważniejszą jest jego palność. Procesowi przyłączania drugiego atomu tlenu do węgla towarzyszy wydzielanie większych ilości ciepła, aniżeli przyłączeniu pierwszego atomu tlenu

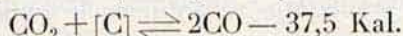


Ten nieco dziwny fakt doświadczalny daje się wytłumaczyć w ten tylko sposób, iż tlenek węgla jest związkiem do pewnego stopnia przymuszonym. Wobec czterowartościowości węgla oraz normalnej dwuwartościowości tlenu, budowa jego daje się wyrazić jedynie tylko wzorami:



Przyjmując wzór drugi, przypuścić musimy, że w tlenku węgla mamy do czynienia z czterowartościowym atomem tlenu. Że zaś połączenia tlenu czterowartościowego są naogół nietrwałe i posiadają charakter endotermiczny w stosunku do połączeń dwuwartościowych, przeto i tlenek węgla winien być związkiem nietrwałym, powstającym w wysokich temperaturach.

Przewidywania te sprawdzają się w zupełności. Tlenek węgla powstaje bowiem z dwutlenku przez redukcję tego ostatniego zapomocą węgla, a reakcja ta jest wybitnie endotermiczna



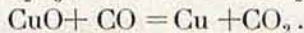
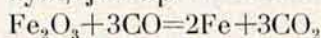
Nadto jest to reakcja odwracalna, której równowaga powinna się przesunąć wraz ze wzrostem temperatury na korzyść tlenku węgla.

Równowagę reakcji $\text{CO}_2 + [\text{C}] \rightleftharpoons 2\text{CO} - 37,5 \text{ Kal.}$ zbadał doświadczalnie po raz pierwszy uczeń Le Chateliera O. Boudouard w r. 1901, a wyniki tych badań podano poniżej oraz przedstawiono graficznie na rys. 106.

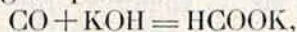
t	400°	500°	600°	700°	800°	900°	1000°
% CO ₂	99	95	77	43	13	3	1
% CO	1	5	23	57	87	97	99

Reakcja ta jest bardzo ważna ze względów technicznych, gdyż zachodzi w wielkich piecach, służących do wytopiania surowego żelaza z jego rud.

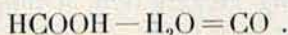
Własności redukcyjne. Wobec łatwości, z jaką tlenek węgla utlenia się na dwutlenek, jest on silnym środkiem odtleniającym, czyli redukcyjnym, silniejszym nawet od wodoru. Dzięki temu w wyższych temperaturach odbiera on tlen tlenkom metalicznym, jak np.



Charakter kwasowy. Z wodorotlenkami potasowców tlenek węgla reaguje już w zwykłej temperaturze, tworząc sole kwasu mrówkowego, np.



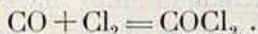
z tego więc względu można go rozpatrywać jako bezwodnik kwasu mrówkowego



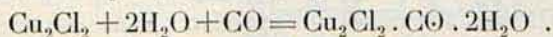
Zdolność tworzenia związków addycyjnych. Jako połączenie tlenu czterowartościowego $\text{C}\equiv\text{O}$ tlenek węgla okazuje skłonność do przechodzenia w układ atomowy nienasycony



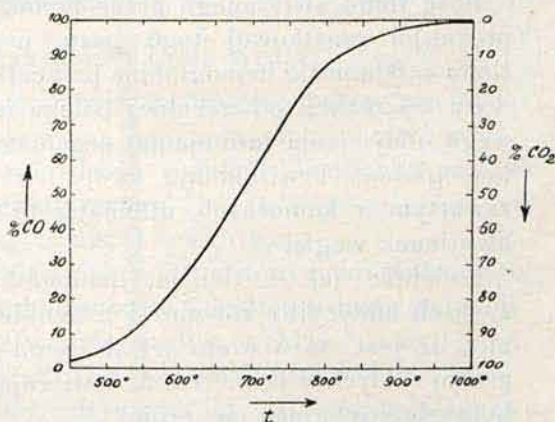
Jako przykład służyć może reakcja otrzymywania fosgenu:



Wskutek tego jest on zdolny do tworzenia związków addycyjnych z innymi połączeniami, np.



Z tych luźnych związków addycyjnych zasługuje na szczególną uwagę połączenie tlenku węgla z czerwonym barwnikiem krwi, hemoglobina. Jak wiadomo hemoglobina wchodzi w luźne połączenia addycyjne z szeregiem gazów takich, jak np. tlen, podtlenek, tlenek i dwutlenek azotu i t. p. W zetknięciu z tlenem powietrza (w płucach) hemoglobina tworzy t. zw. oksyhemoglobinę w myśl reakcji odwracalnej:



Rys. 106.

Wykres równowagi reakcji $\text{CO}_2 + [\text{C}] \rightleftharpoons 2\text{CO}$ podług pomiarów Boudouarda.

Odwrotnie oksyhemoglobina hem. O_2 traci swój tlen w próżni oraz łatwo oddaje go substancjom redukującym.

Ilość tlenu związanego przez hemoglobinę zależy zatem od prężności cząstkowej tego gazu, przyczem przy prężności tlenu = 80 mm Hg hemoglobina jest całkowicie nasycona tlenem.

Na tej reakcji odwracalnej polega istota procesu komórkowego oddychania (utleniania) organizmów zwierzęcych. Oksyhemoglobina krwi oddaje swój tlen związkom organicznym, zawartym w komórkach, utleniając te substancje na wodę oraz dwutlenek węgla.

Podobnie jak z tlenem, hemoglobina tworzy analogiczny związek addycyjny również i z tlenkiem węgla, z tą tylko różnicą, iż jest on o wiele trwalszy od oksyhemoglobiny. Jeśli przeto oddychać powietrzem, zawierającym tlenek węgla, część hemoglobiny wiąże się z nim



i traci przez to zdolność tworzenia oksyhemoglobiny. Wskutek tego coraz mniejsze ilości tlenu dostają się do komórek organizmu i ostatecznie następuje uduszenie.

Tlenek węgla wykazuje przytem znacznie większe powinowactwo do hemoglobiny aniżeli tlen, a mianowicie

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{c_{co}}{c_{o_2}} = 154,$$

gdzie c_{co} i c_{o_2} oznaczają stężenia tlenku węgla i tlenu. Dlatego też tlenek węgla wypiera tlen z oksyhemoglobiny. Wystarcza już obecność 0,3% objętościowych tlenku węgla w powietrzu, ażeby zamienić $\frac{3}{4}$ oksyhemoglobiny na związek addycyjny hemoglobiny z tlenkiem węgla, a tem samem wywołać uduszenie organizmu.

Na tem polegają zaccadzenia gazami, wydobywającemi się ze zbyt wczesnie zamkniętych pieców.

Ratunek polega na sztucznem oddychaniu tlenem czystym. Mamy bowiem w myśl powyższych równań równowagi chemicznej, jako warunki tychże równowag:

$$c_{o_2} = K_1, \quad c_{co} = K_2$$

stad

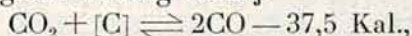
$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{c_{o_2}}{c_{co}} = \frac{1}{154}$$

Że zaś K_2 jest większe od K_1 , przeto chcąc przesunąć rów-

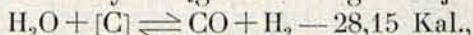
nowagę na korzyść oksyhemoglobiny, należy zwiększyć stężenie wolnego tlenu w powietrzu wdychanem, czyli najlepiej wprowadzać do płuc czysty tlen.

GAZ GENERATOROWY I GAZ WODNY.

Palność tlenku węgla oraz wysoka wartość kaloryczna (opałowa) tego gazu powoduje liczne jego zastosowania techniczne. Otrzymujemy go fabrycznie drogą redukcji dwutlenku węgla rozżarzonym węglem według reakcji



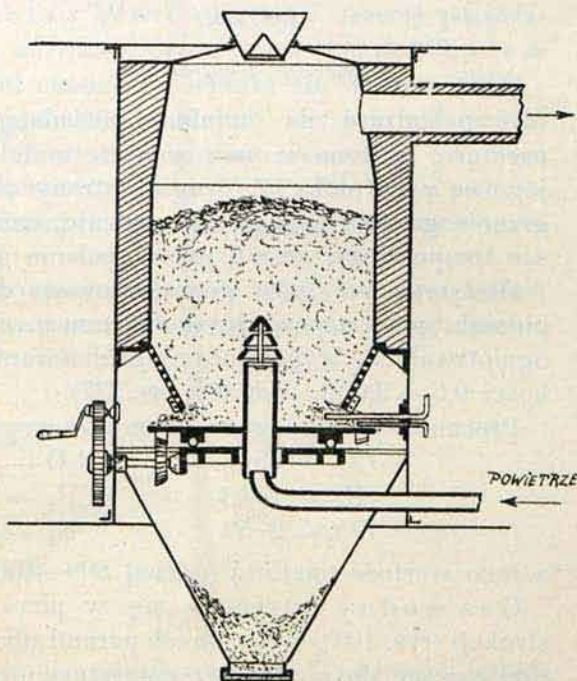
jako t. zw. gaz generatorowy, stosowany jako paliwo gazowe w metalurgji oraz do motorów — bądź też drogą redukcji pary wodnej rozżarzonym węglem według reakcji



jako t. zw. gaz wodny, używany do rozcieńczania gazu świetlnego.

Reakcja ta jest endotermiczna, t. j. połączona z pochłanianiem znacznych ilości ciepła. Chcąc przeto otrzymać gaz wodny, należy naprzód piec generatorowy rozżarzyć, przedmuchując przezeń powietrze, a dopiero następnie wpuszczać parę wodną. Skutkiem powstawania tlenku węgla i wodoru ciepło jest pochłaniane i temperatura pieca opada. Wówczas przerywa się wpuszczanie pary i piec ponownie rozżarza się przedmuchiwaniem powietrza.

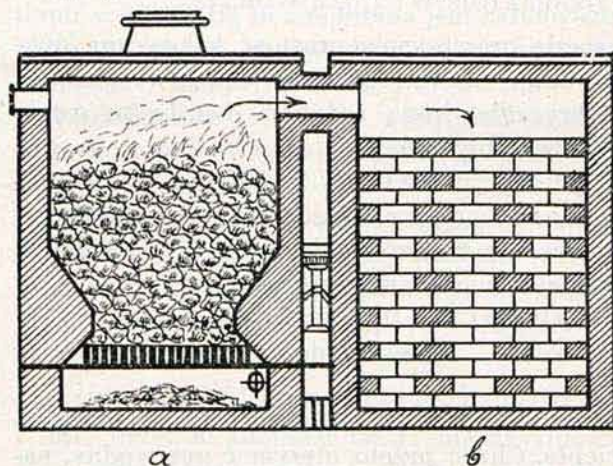
Zamiana węgla na paliwo gazowe drogą jego spalania na tlenek węgla, a właściwie drogą redukcji dwutlenku węgla, względ-



Rys. 107.

Piec do otrzymywania gazu generatorowego.

nie pary wodnej węglem, posiada dla przemysłu wielkie znaczenie praktyczne, aczkolwiek fabrykacja tego paliwa pochłania prawie $\frac{1}{4}$ część węgla użytego. Te znaczne koszty otrzymywania tlenu węgla wynagradza jednak wielokrotnie



Rys. 108.

Piec do otrzymywania gazu wodnego;
a generator, b regenerator.

to, iż do paliwa gazowego daje się zastosować sposób regeneracji ciepła metodą Siemens'a, polegającą na tym, iż gazy, mające ulec spaleni, podgrzewa się uprzednio do wysokich temperatur kosztującą produktów spalania. Dzięki temu produkty spala-

nia, uchodzące do komina, posiadają dosyć niską temperaturę, a tem samem unoszą małe ilości ciepła, straty jego są więc małe. Z drugiej strony przez uprzednie podgrzanie gazów, ulegających spaleni, osiąga się znacznie wyższe temperatury, aniżeli przez spalanie gazów zimnych.

Otrzymywanie gazu generatorowego dokonywa się w t. zw. piecach generatorowych, skonstruowanych w kształcie komór ogniotrwałych, wypełnionych grubą warstwą paliwa do wysokości 0,5—2,0 m. (rys. 107, str. 327).

Procentowy skład gazu generatorowego jest następujący:

CO — 25–32 %	H ₂ O — 2 %
H ₂ — 1–4 %	CH ₄ — 0–1 %
CO ₂ — 2–5 %	N ₂ — 65–70 %

a jego wartość opałowa (górna) 800—1000 Kal./m³.

Gaz wodny otrzymuje się w piecach analogicznej konstrukcji (rys. 108), ustawionych parami obok siebie. Jeden z nich rozżarza się do wysokiej temperatury przedmuchiwanym powietrzem, podczas gdy przez drugi, uprzednio rozżarzony, przedmucha się przegrzaną parę wodną.

Gaz wodny zawiera znacznie więcej wodoru, aniżeli generatorowy, dlatego też posiada o wiele wyższą wartość opałową. Przeciętny skład gazu wodnego w procentach wynosi

H_2 — 50–55 %	CH_4 — 0–2 %
CO — 39–42 %	N_2 — 3–7 %
CO_2 — 2–4 %	O_2 — 0–1 %

Wartość opałowa (górna) 2850–2950 Kal./m³.

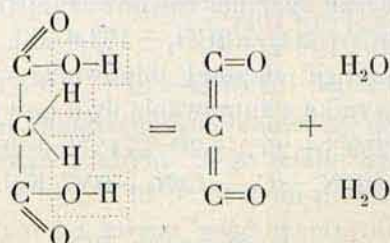
Gaz wodny stosuje się do rozcieńczania gazu świetlnego. Fabrykacja jego zapewnia producentowi korzystne zużycie koksu, natomiast dla konsumentów gazu świetlnego, jest to jednak niekorzystne, ponieważ wartość opałowa gazu wodnego wynosi zaledwie połowę wartości kalorycznej gazu świetlnego. Nadto zawiera on znaczne ilości tlenku węgla, co zwiększa własności trujące gazu świetlnego.

PODTLENEK WĘGLA C_3O_2 .

Dwutlenek oraz tlenek węgla nie wyczerpują wszystkich połączeń tlenowych węgla. W początkach bieżącego stulecia dwaj berlińscy chemicy Diels i Wolf otrzymali trzecie połączenie tlenowe węgla, nazwane przez nich podtlenkiem węgla, którego skład chemiczny wyraża się wzorem C_3O_2 .

Jest to substancja gazowa, skraplająca się już w temperaturze +7° na ciecz bezbarwną, bardzo nietrwałą, ulegającą częściowemu rozkładowi i polimeryzacji na tlenki węgla, zawierające jeszcze mniej tlenu, i krzepnącą w temperaturze —107°.

Diels i Wolf otrzymali podtlenek węgla ze związku organicznego, zwanego kwasem malonowym, przez odszczepienie od niego dwóch cząsteczek wody:



Ten sposób powstawania podtlenku węgla wyjaśnia jednocześnie jego budowę chemiczną. Związek ten nie posiada poza tem większego znaczenia.