

porównania. Do jednej z dwóch części następnych dolewamy nieco stężonego roztworu chlorku żelazowego, do drugiej - rodanku amonowego; w obu przypadkach barwa staje się ciemniejszą wskutek utworzenia się większej ilości rodanku żelazowego. Do części czwartej dodajemy kilka kropli stężonego roztworu chlorku amonowego; zabarwienie ginie prawie zupełnie, gdyż dodatek ten sprzyja reakcji wstecznej.

DISOCJACJA ELEKTROLITYCZNA

/Teoria o jonach/.

Już Volta miał możność zaobserwowania, że prąd elektryczny rozkłada wodę, zanieczyszczoną ciałami mineralnymi, na wodór, wydzielający się przy jednym biegunie i na tlen - przy drugim; jednak dopiero Nickolson zrobił to spostrzeżenie. Prace Nickolsona nadały właściwy kierunek teorii elektrolitycznej i zapoczątkował nowy dział chemii t.zw. elektrochemji. Elektrochemja przez zastosowanie prądu elektrycznego doprowadziła do otrzymania ciał nowych, bądź też do otrzymania ciał już znanych, lecz nowymi metodami, np. sól po raz pierwszy otrzymał Davy

w roku 1807 przez elektrolizę stopionego wodorotlenku potasowego. Berzelius poddawał działaniu prądu elektrycznego siarczan magnezu i otrzymał na biegunie dodatnim SO_3 , na biegunie ujemnym MgO . Nastąpił więc rozpad MgSO_4 na $\text{MgO} + \text{SO}_3$. To spostrzeżenie skłoniło Berzeliusa do wygłoszenia teorii zwanej dualistyczną. Według tej teorii każdy związek chemiczny składa się z dwu części: jednej elektrododatniej, drugiej elektronujemnej. Części te łącząc się dają ciało obojętne elektrycznie.

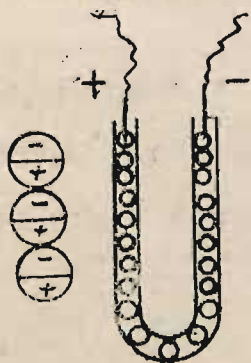
Volta dzielił wszystkie ciała przewodzące prąd elektryczny na dwie kategorie:

a/ Przewodniki pierwszej klasy t.j. takie, które przewodząc prąd elektryczny nie ulegają zmianom; - do tej grupy należą metale.

b/ Przewodniki drugiej klasy, t.j. takie, które przewodząc prąd elektryczny ulegają pewnym przeobrażeniom chemicznym; do tej grupy należą kwasy, zasady i sole. Przewodniki tej grupy nazywamy elektrolitami.

Jak już wspomnieliśmy, Nickolson pierwszy zauważył, że przepuszczając prąd elektryczny przez zanieczyszczoną wodę, otrzymujemy na po-

nym biegunie tlen na drugim wodór, przyczem powstawanie tych gazów odbywa się jednocześnie bez względu na odległość dzielącą elektrody. Jest rzeczą niemożliwą, aby wydzielające się w danym momencie gazy powstawały z tych samych cząsteczek, gdyż jest rzeczą niemożliwą, aby np. tlen przewędrował momentalnie przez całe naczynie. Celem wytłomaczenia powyższego zjawiska utworzono bardzo wczesnie teorię /Grothus, 1805 r./, opartą na indukcji elektrycznej. Grothus przypuszczał, że cząsteczki wody /według ówczesnych pojęć składające się z 1 atomu H i 1 atomu O/ o ładunku w jednej części dodatnim, a w drugim ujemnym, grupują się



tak, że dodatnie ładunki skierowane są w jedną stronę, podczas gdy ujemne w odwrotną. Wówczas gdy anoda /+/-/ odciągnie ujemny ładunek cząsteczki, ładunek tejże dodatni nie może istnieć samorzutnie, wypie

ra więc ładunek dodatni drugiej cząsteczki, łącząc się z jej ładunkiem ujemnym. Następna

cząsteczka rozpada się również i t.d. - dopóki wolny dodatni ładunek nie znajdzie się bezpośrednio tuż przy katodzie /-/ i nie zostanie ostatecznie przez nią przyciągnięty. W ten sposób następują szereg rozpadów i syntez.

Na podstawie ścisłych badań i pomiarów nad elektrolizą - Faraday /1834/ wygłosił następujące prawa znane pod nazwą pierwszego i drugiego prawa Faraday'a. Pierwsze prawo Faraday'a: ilości substancji, wydzielone przez elektrolizę, są wprost proporcjonalne do ilości elektryczności, ~~przeprowadzonej przez elektrolit~~ ^{przeprowadzonej} przez elektrolit. Drugie prawo Faraday'a: z materiału zebranego na biegunach w czasie elektrolizy można zawsze otrzymać całkowitą ilość cząsteczek ciała elektroli-
zowanego.

Prawa Faraday'a są niezwykle ważne, gdyż pozwalają nam przypuszczać, że w roztworach znajdują się cząsteczki o pewnych ładunkach elektrycznych znaku ujemnego i dodatniego. Cząstki te nazywamy jonami. Daniel, wprowadzając tę nazwę nie dał bliższego określenia jonu. powiedział tylko, że jednym jonem w roztworze soli będzie metal, a drugim reszta kwasowa.

Według teorii Grothusa prąd elektryczny jest tym czynnikiem, który wywołuje rozkład cząsteczki na części o pewnym ładunku elektrycznym. Prąd elektryczny, rozrywając cząsteczkę np. soli kuchennej na części, o których mówi Grothus, musiałby wykonać pewną pracę, musiałby ponieść pewne straty napięcia, pozatym praca prądu elektrycznego zużyta na rozerwanie cząsteczek różnych ciał musi być różna, więc i straty napięcia mielibyśmy różne. Jednak przy tego rodzaju zjawiskach żadnych strat napięcia prądu elektrycznego nie obserwujemy. Wnosimy stąd, że nie siły elektryczne rozrywają cząsteczki elektrolitów na jony. Do tego potrzeba by było znacznego bardzo napięcia.

Arrhenius postawił tedy hipotezę, że prąd elektryczny wprowadzony do elektrolitu, spotyka już w nim cząsteczki rozszczepione, gotowe jony, które zostają wprowadzone w ruch przez siły elektryczne. Hipotezę jonów Arrheniusa, panującą dziś w nauce, rozwinie my na następującym przykładzie. Skroplony suchy chlorowódor /HCl/ nie przewodzi prądu elektrycznego. Pew

niez prądu nie przewodzi czysta woda. Roztwór chlorowodoru w wodzie jest doskonałym przewodnikiem. W jaki sposób jest możliwe że po zmieszaniu dwóch nieprzewodników powstaje roztwór przewodzący? Częsteczki pierwotne ciała rozpuszczonego, w naszym przykładzie cząsteczki chlorowodoru, bywają rozszczepiane przez rozpuszczalnik /wodę/ na cząstki mniejsze na jon wodoru i jon chloru. Rozpuszczalnik - woda jest nieprzewodnikiem, i gdyby nawet jony składały się z masy przewodzącej, to i tak, będąc zawieszone w wodzie jako cząstki niezależne, nie stanowiłyby dla prądu elektrycznego drogi ciągłej. Jak wytłomaczyć to, że ten szczególny rodzaj podcząsteczek ulega przyciąganiu przez naładowanie elektrycznością płytki /elektrody/. Odpowiedź na pytanie znaleźć łatwo. Tylko takie ciała przyciągane są w sposób widoczny przez przedmioty naładowane, które same już mają pewien ładunek elektryczny. To nas zmusza do stwierdzenia, że ciała ulegające w roztworze rozszczepieniu, rozszczepiają się na szczególny rodzaj cząsteczek naładowanych elektrycznie. Ponieważ roztwór jako całość nie wykazuje ładunku, przeto powstawać muszą jednakowe ilości elek-

tryczności dodatniej i ujemnej. W roztworze wodnym chlorowodoru mamy tyle jonów wodorowych, co i jonów chlorowych, przyczem ładunki każdego z jonów wodorowych są równe nie tylko między sobą, lecz i poszczególnym ładunkom jonów chlorowych. Z tego też powodu jon wodoru plus jon chloru dają cząsteczkę chlorowodoru elektrycznie obojętną. Gdy do roztworu HCl zanurzymy dwie płyty połączone z biegunami źródła prądu elektrycznego, to płyta naładowana ujemnie przyciąga wszystkie znajdujące się w naczyniu jony naładowane dodatnio, które wędrują do elektrody ujemnej. Cząstki naładowane ujemnie są przez tę elektrodę odpychane, przyciąga je zaś elektroda dodatnia; dążą one w kierunku przeciwnym. Cząstki znajdujące się w bezpośrednim sąsiedztwie elektrody, tracą swe ładunki elektryczne i wskutek tego przechodzą w zwykły stan pierwiastkowy. Jony odbierają bezustannie elektryczność od elektrod; jony dodatnie i ujemne poruszają się w cieczy bez przerwy w kierunkach przeciwnych, niosąc swoje własne ładunki elektryczne; dzięki temu w cieczy powstaje "prąd elektryczny". Wyraźnie

nie "prąd elektryczny" pojmować należy naturalnie obrazowo, gdyż w rzeczywistości nie mamy tu do czynienia z przewodnictwem elektryczności, lecz z przenoszeniem ładunków elektrycznych czyli z t.zw. konwekcją.

Takie rozszczepianie cząsteczek soli, kwasów i zasad pod wpływem rozpuszczalnika nazywany dysocjacją elektrolityczną. Nietylko woda ma zdolność jonizacji, mają ją również i inne rozpuszczalniki, jednak w mniejszym stopniu.

Roztwory kwasów dysocjują się w ten sposób, że wodór kwasu ma ładunek dodatni, reszta kwasowa ładunek ujemny, przyczem elektrodę dodatnią, na której wydzielają się jony ujemne nazywamy anodą, a same jony anionami, zaś elektrodę ujemną, na której wydzielają się jony dodatnie nazywamy katodą, a same jony kationami. Metal soli w roztworze będzie jonem dodatnim - anionem, reszta kwasowa jonem ujemnym - kationem. Wreszcie w roztworach zasad kationem będzie metal, zaś anionem grupa OH - wodorotlenowa.

Jony dodatnie oznaczamy przez kropkę u góry i prawej strony symbolu odpowiedniego pierwiastka, jony ujemne przez przecinek.

	/-/ katoda	/+/-/ anoda
HCl...	$\left\{ \begin{array}{l} H^+ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} Cl^- \end{array} \right.$
H ₂ SO ₄ ... /+/-/ kati-jony.	$\left\{ \begin{array}{l} H^+, H^+ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} SO_4^{--} \end{array} \right.$
NaCl...	$\left\{ \begin{array}{l} Na^+ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} Cl^- \end{array} \right.$
NaOH...	$\left\{ \begin{array}{l} Na^+ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} OH^- \end{array} \right.$

Przykłady te okazują, że kationami bywają metale, wodór, tudzież te grupy atomów, które mogą zastępować w solach atomy metali. Anionami zaś bywają t.zw. reszty kwasowe, jak SO₄, NO₃ i t.p., dalej chlorowce Cl, Br, J, wodorotlen OH, wogóle wszystkie te atomy lub grupy atomów, które w związku z wodorem albo metalami tworzą sole, kwasy i zasady.

Wspominaliśmy, że ładunki jonów chlorowodoru w roztworze są sobie równe, a jak będzie z ładunkami jonów kwasu siarkowego? Cząsteczka kwasu siarkowego jest elektrycznie obojętna, więc ładunek SO₄⁻⁻ musi być równy sumie poszczególnych ładunków dwu jonów wodorowych; ładunek SO₄⁻⁻ jest zatem dwa razy większy od ładunku H⁺. Są jony, które posiadają jednostkę ładunku, np. H⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻, OH⁻ i t.d., są i takie, które nie są dwie, trzy i więcej jednostek ładunku. Gdy

teraz przypomnimy sobie, cośmy mówili o wartościowości pierwiastków, to pojęcie to będziemy mogli przenieść i na jony w tym sensie, że jony jedno wartościowych pierwiastków posiadają jeden ładunek elektryczny, ładunki zaś jonów pozostałych są proporcjonalne do ich wartościowości.

Nie znamy bezwzględnej wielkości ładunku jednego jonu, lecz znamy bezwzględną wartość ładunku elektrycznego wszystkich jonów gramocząsteczki danego związku i ten ładunek równa się 96540 kulombów elektryczności dodatniej i 96540 kulombów elektryczności ujemnej. Wszystkie jony wodorowe otrzymane z dysocjacji 1 gramocząsteczki chlorowodoru niosą na sobie ładunki, których suma równa się 96540 kulombów elektryczności dodatniej, jony chlorowe - tyleż kulombów elektryczności ujemnej.

Hypoteza jonów mówi, że chlorek sodowy rozpuszczony w wodzie rozszczepia się na Na^+ i Cl^- , ale przecież wiemy, że sól i chlor reagują z wodą, a tymczasem nie widzimy tu żadnych reakcji. Jony sodowe i chlorowe w roztworze chlorku sodowego nie są sodem metalicznym czy zwykłym chlorem; stan jonowy pierwiastków nie jest tym samym, co stan atomowy; jon sodowy i sól metaliczny są to ciała

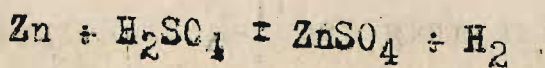
zupełnie odmienne. Jony zachowują się tak długo inaczej, jak długo posiadają ładunki elektryczne, z chwilą gdy je tracą przechodzą w zwykłe atomy. Gdy jony sodowy i chlorowy przez zetknięcia z elektrodami utracą swoje ładunki, to właściwości sodu i chloru wystąpią w całej rozciągłości. Możemy np. stwierdzić, że niektóre jony mają swoje charakterystyczne zabarwienie, różne od zabarwienia atomów. Bromek miedzi ciało stałe prawie czarne. Bromek miedzi z niewielką ilością wody daje zabarwienie ciemno-brunatne z czerwonym odcieniem. Gdy ilość wody zwiększymy, to barwa brunatna przejdzie w brudno zieloną, przy ponownym dodaniu wody otrzymamy barwę niebieską. Roztwory wodne wszystkich związków miedzi zabarwione są w analogiczny sposób. Jon miedzi ma kolor niebieski. Gdy bromek miedzi zadaliśmy niewielką ilością wody, to bardzo mała część CuBr_2 mogła się zdysocjować i niebieski kolor jonu miedzi był przeto maskowany przez brunatną barwę niezdysocjowanych cząstek CuBr_2 . Po

dołaniu wody ilość rozłożonych cząstek zwiększyła się, więc zwiększyła się i ilość niebieskich jonów miedzi, które z pozostałymi jeszcze cząsteczkami CuBr_2 dają skombinowaną barwę brudno-zieloną. Przez ponowne dodanie wody zjonizowaliśmy prawie cały CuBr_2 , więc barwa jonu miedzi mogła wystąpić w całej okazałości. Możemy teraz zmuszać jony miedzi i bromu do łączenia się z powrotem na cząsteczki bromku miedziowego - czyli możemy poprowadzić zjawisko w kierunku odwrotnym.. W tym celu do ostatnio otrzymanego roztworu bromku miedziowego dodajemy bezbarwnego roztworu bromku potasowego, przez co zwiększamy koncentrację jonów bromowych. Zwiększenie koncentracji tych jonów wytwarza ich nadmiar, który zostaje usunięty przez łączenie się z jonami miedziowymi; w rezultacie mamy mniejszą ilość niebieskich Cu , a większą ilość brunatnych cząstek CuBr_2 - skutkiem czego barwa niebieska roztworu przechodzi w brudno-zieloną, aż w końcu staje się podobną do początkowej barwy stężonego roztworu bromku miedziowego.

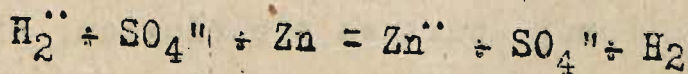
W zjawiskach dysocjacji elektrolitycznej

na stopień dysocjacji, wpływa nie tylko ilość rozpuszczalnika, ale i stopień koncentracji poszczególnych składników. Z tego też powodu ma tu zastosowanie prawo działania mas.

Jeżeli w roztworach soli, zasad i kwasów mamy cząsteczki zjonizowane /zdysocjowane na jony/, to jaką postać przybiorą równania chemiczne, którymi operowaliśmy do tej pory? Przy otrzymywaniu wodoru wspominaliśmy o reakcji:



Mówiliśmy, że cynk wypierał wodór z kwasu i stawał na jego miejscu. Kwas siarkowy cały był w rozcieńczonym roztworze. Kwas siarkowy w roztworze znajduje się w postaci zdysocjowanej, a więc równanie poprzednie po uwzględnieniu jonów H^+ i SO_4^- przybierze postać:

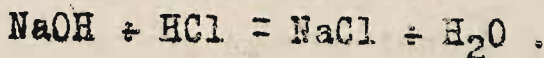


W lewej stronie ostatniego równania cynk występuje w postaci zwykłej, a wodór w postaci jonowej, w prawej stronie naodwrot - cynk przybrał postać jonową, zaś wodór zwykłą; na-

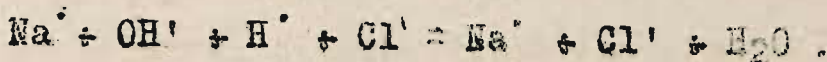
stąpiło tu przewodowanie ładunku elektrycznego z wodoru na cynk. Że ładunek elektryczny może przejść z jonu jednego pierwiastka na atomy drugiego, wykazać możemy w sposób następujący. Do roztworu siarczanu miedzi CuSO_4 zanurzamy nóż żelazny, a wyjmawszy go po chwili zobaczymy, że pokrył on się warstewką miedzi. W roztworze CuSO_4 mieliśmy jony Cu^+ i SO_4^- ; jon miedzi w zetknięciu z żelazem oddał swój ładunek atomom żelaza, przeszedł w zwykłą miedź, która osadziła się na nożu. Te atomy żelaza, które otrzymały ładunek elektryczny przeszły w stan jonowy i ich obecność w roztworze łatwo możemy wykryć. Podobne zjawisko obserwujemy przy zanurzeniu blachy miedzianej do roztworu azotanu srebrowego - AgNO_3 . Srebro osadza się na miedzi, przeszło ono ze stanu jonowego w stan zwykły - atomowy. Blacha cynkowa, zanurzona przez czas dłuższy w roztworze soli ołowiowej, pokrywa się ołowiem, który tworzy na tej blasce fantastyczne wyrostki, tworzy figurę podobną z kształtów do drzewa; figura ta nosi nazwę drzewa Saturna.

Reakcję zobojętniania zasady kwasem wykaza-

zaliśmy za pomocą równania:



Postać jonowa tego równania będzie:



Czysta woda nie jonizuje się prawie zupełnie. W lewej części równania mamy tylko jony, w prawej obok jonów Na^+ i Cl^- mamy H_2O , która powstała kosztem jonów wodorowego i wodorotlenowego. Na podstawie powyższego zobojętniania możemy określić jako tworzenie się wody kosztem H^+ i OH^- .

Jonizacja nie zawsze musi być pełna t.j. np. kwas siarkowy nie zawsze jonizuje się na jony H_2^+ i SO_4^- , może on również dawać jony $-\text{H}^+$ i HSO_4^- ; ten sposób dysocjacji kwasu siarkowego nazywamy jonizacją niepełną.

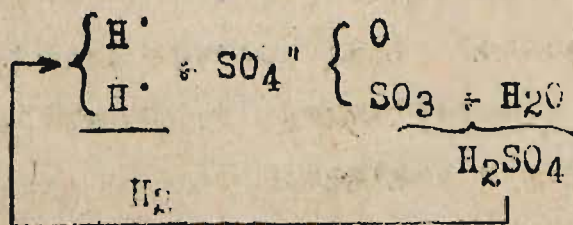
Rozpuszczalnik dysocjuje kwasy wogóle w ten sposób, że przynajmniej jeden z wodorów kwasu przybiera postać jonu; roztwór zasady musi posiadać jon wodorotlenowy. Te prawidła możemy odwrócić: gdy w roztworze danego związku są jony wodorowe, to związek ten będzie kwasem.

zaś wodorotlenowe, to związek będzie zasada.

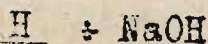
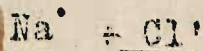
W dalszym kursie nie będziemy równań chemicznych pisać w postaci jonowej, gdyż jest to kłopotliwe, jednak zawsze musimy umieć przejść od postaci zwykłej równania do postaci jonowej.

Przejdziemy obecnie do rozpatrzenia działania prądu elektrycznego na roztwory H_2SO_4 i $NaCl$, czyli do rozpatrzenia elektrolizy kwasu siarkowego i chlorku sodowego.

Kwas siarkowy w wodnym roztworze dysocjuje się na jony H^+ i SO_4^{--} , które pod wpływem prądu elektrycznego wędrują do elektrod, oddają im swoje ładunki i przechodzą w zwykły wodór i w zwykłą resztę kwasową - SO_4 . Wodór wydziela się z roztworu na katodzie. Grupa atomów SO_4 , wydzielająca się na anodzie, nie może istnieć samoistnie, gdyż siarka nie jest tu w stanie utrzymać aż 4-ch atomów tlenu, następuje rozpad na SO_3 i O . Trójtlenek siarki łączy się z wodą i daje kwas siarkowy, który w ten sposób regeneruje się. Bieg tych reakcji możemy wyrazić.



Elektroliza NaCl przebiega w sposób następujący. Jony chlorowe dążą pod wpływem prądu elektrycznego do anody, oddają jej swój ładunek i przechodzą w zwykły chlor, którego niewiele rozpuszcza się w H_2O , reszta wydziela się. Jony sodowe wędrują do katody, oddają jej swój ładunek i przechodzą w sól metaliczny, który z wodą daje wodorotlenek i wodór. Wodorotlenek pozostaje w roztworze, wodór wydziela się na powierzchni.



Produkty, które zbieramy przy elektrolizie chlorku sodowego /chlor i wodór/ są analogiczne do tych, jakie otrzymujemy przy elektrolizie kwasu solnego.

Wykrywanie jonów Cl^- i SO_4^{2-} . Do roztworu siarczanu sodowego, w którym mamy jony Na_2^+ i SO_4^{2-} dolewamy roztworu chlorku barowego o jonach Ba^+ i Cl_2^- ; powstaje biały osad, nierozpuszczalny w wodzie. Podobny osad otrzymamy, gdy do roztworu siarczanu glinowego - $Al_2(SO_4)_3$ dodamy również $BaCl_2$. Osad ten będzie siarczanem

nam barowym - BaSO_4 . Chlorek barowy jest odczynnikiem na jon SO_4^{2-} , a więc na kwas siarkowy lub na jego sole.

Azotan srebrowy - AgNO_3 strąca z roztworów kwasu solnego lub z roztworów soli tego kwasu biały serowaty osad chlorku srebrowego. Azotan srebrowy jest odczynnikiem na jon chlorowy.

Gdy zamiast azotanu użyjemy siarczanu srebrowego, to otrzymamy ten sam osad chlorku srebrowego AgCl . Okazuje się, że roztwór jakiegokolwiek związku srebra /srebro musi być w postaci jonowej/ będzie odczynnikiem na jon chloru. Jeżeli do roztworu chloranu potasowego - KClO_3 , dolejemy roztworu AgNO_3 osadu nie otrzymamy. Chloran potasowy w wodnym roztworze dysocjuje na jony K^+ i ClO_3^- - jonu chlorowego nie ma, więc nie może powstać AgCl . Z roztworu nieelektrolitu, np. chloroformu - CHCl_3 azotan srebrowy nie strąca AgCl , gdyż chloroform nie rozpada się na jony.