

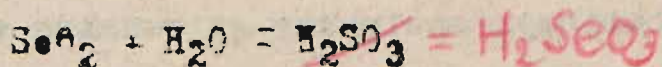
Poza chlorkiem sulfurylu istnieje jeszcze wiele połączeń chlorowych, które pod działaniem wody dają dwa kwasy – tlenowy i beztlenowy. Takie związki w stosunku do kwasu tlenowego nazywamy chlorobezwodnikami.

SELEN, Se i TELLUR, Te.

Pierwiastki te są blisko spokrewnione z siarką. Cięż. atom. selenu równa się 79,2, telluru – 127,5. Selen był wykryty w r. 1817 przez Berzeliusa, który mu nadał tę nazwę od greckiego wyrazu oznaczającego księżyc, aby zaznaczyć jego podobieństwo do pierwiastka telluru /od wyrazu tellus, ziemia/. W przyrodzie jest dość rozpowszechniony; spotykamy go wszakże w bardzo małych ilościach i tylko w postaci związków. Znajdujemy go nierzadko w pirytach; w razie, gdy z tych pirytów otrzymujemy SO_2 do fabrykacji kwasu siarkowego, selen zbiera się w komorach ołowia-

nych. skąd go zwykle dobywany. Selen podobnie do siarki występuje w kilku odmianach alotropijnych. Znana jest odmiana selenu koloru ciemno-czerwonego. Znana jest i druga odmiana barwy ołowiano-szarej, która jest z tego względu ciekawa, że jej przewodnictwo elektryczności jest proporcjonalne do natężenia światła padającego na selen. Selenowódór - H_2Se możemy wytworzyć analogicznie do siarkowodoru, rozkładając kwasem solnym selenek żelaza - $FeSe$. Selenowódór /podobnie do siarkowodoru/ jest gazem o niemiłym zapachu, trującym, rozpuszczalnym w wodzie: roztwór selenowodoru ma odczyn słabo kwaśny: selenowódór strąca z roztworów metale ciężkie w postaci selenków.

Podczas palenia selenu w powietrzu otrzymujemy dwutlenek selenu - SeO_2 - jest to ciało stałe, znane w postaci białych pyłków. SeO_2 jest bezwodnikiem kwasu selenowego H_2SeO_3 .



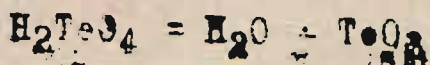
Kwas selenawy w przeciwieństwie do kwasu siarkowego daje się wydzielić w stanie czystym przez odpędzenie wody z wodnych roztworów kwasu.

otrzymamy go w postaci krystalicznego ciała
Trójtlenku selenu nie znamy.

Tellur spotykamy w przyrodzie w postaci
rodzimej oraz w połączeniu z niektórymi meta-
lami. Znanych jest kilka odmian allotropij-
nych telluru. Jedna z tych odmian różni się
wybitnie od pozostałych, a także i od wszyst-
kich pierwiastków, należących do grupy tlenow-
ców, swemi własnościami metalicznymi. Tellur
w tej odmianie jest ciałem srebrno-białem
o metalicznym połysku, dobrze przewodzącym
ciepło i elektryczność.

Tellurowodór - H_2Te - otrzymuje się dzia-
aniem kwasów na tellurki metaliczne - jest
gazem.

Kwas tellurawy - H_2TeO_3 tworzy się przy
utlenianiu telluru. Dalsze utlenianie prowa-
dzi do kwasu tellurowego H_2TeO_4 , który ogrze-
wany oddaje wodę:



Tlenek ten z trudem łączy się z wodą z po-
wrotem

CHARAKTERYSTYKA GRUPY TLENOWCÓW.

Pierwiastki: tlen, siarka, selen i tellur tworzą, jak już wiemy, grupę naturalną, której związki wzajemnie sobie odpowiadają, a fizyczne i chemiczne własności pierwiastków zmieniają się stopniowo w miarę wzrostu ciężaru atomowego. Własności metaliczne występują silnie dopiero w ostatnim pierwiastku tej grupy, w tellurze, gdy tlen i siarka własności metalicznych zupełnie nie wykazują. Siarka, selen i tellur mogą być dwu-, cztero- lub sześciowartościowe, tlen zaś przeważnie dwu- rzadko czterowartościowy. Związki wodorowe mają wzór H_2X . Woda H_2O - wykazuje tyle własności kwasowych, ile i zasadowych, zaś H_2S , H_2Se i H_2Te są wyraźnymi kwasami, przy czem charakter kwasowy zanika wraz ze wzrostem ciężaru atomowego. Kwasowość połączeń tlenowych tych pierwiastków zwiększa się w miarę zmniejszania się ich ciężaru atomowego.

GRUPA AZOTOWCÓW.

Do grupy azotowców należą: azot - N, fosfor - P, arsen - As, antymon - Sb i bizmut - Bi.

A Z O T . N.

Azot, nitrogenium, c.o.t. 14,01. Pierwiastek ten znajduje się w stanie wolnym w powietrzu; w postaci związanej występuje w azotanach, w ciałach białkowych, będących najważniejszą częścią składową organizmów zwierzęcych i roślinnych. Alkaloidy - zasady roślinne - również zawierają azot

P O W I E T R Z E . Powietrze dó. r. 1774

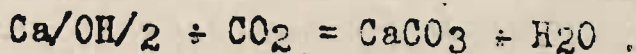
beźspornie uważane było za ciało proste. Dopiero Lavoisier dowiódł, że jest ono mieszaniną azotu i tlenu. W r. 1844 Ramsay wykazał, że w atmosferze prócz N_2 i O_2 znajdują się jeszcze t. zw. gazy szlachetne /argon, neon, krypton, ksenon i hel/. Obecnie pomiędzy składnikami powietrza odróżniamy trzy grupy. Grupa pierwsza, to te składniki, które występują w ilościach prawie stałych /tlen, azot i gazy szlachetne/; ciała grupy drugiej, znajdują się w powietrzu w ilości zmiennej, lecz występują w powietrzu wszędzie / CO_2 , H_2O , NH_3 , O_3 /; wreszcie ciała grupy trzeciej, zależne są od warunków przypadkowych.

Analizować można powietrze jakościowo i ilościowo. Do analizy jakościowej użyć możemy zwykłe powietrze, zaś do analizy ilościowej powietrze wolne od CO_2 , H_2O i domieszek przypadkowych.

Dokładną metodą ilościowej analizy powietrza jest metoda Dumasa. Powietrze dokładnie wysuszone i pozbawione dwutlenku węgla i t.d. przepuszczamy przez rurę, zawierającą strużki miedziane i ogrzewaną w piecyku do czerwonego żaru. Miedź utlenia się zużywając cały tlen przepuszczanego powietrza; z rury wychodzi azot plus gazy szlachetne. Na tych i na innych drogach przekonano się, że skład powietrza pozostaje wszędzie ten sam, nie zależnie od miejsca, zawiera ono na objętość 79 % azotu /w tym 0,9 % gazów szlachetnych/ i 21 % tlenu; na wagę 77 % azotu i 23 % tlenu. Odstępstwa od tych liczb nie przenoszą $\pm 0,1$ %. Wydaje się rzeczą dziwną ten stały ilościowy skład powietrza. Przecież tlen powietrza jest zużywany przez niezmierną ilość procesów utleniania? Zapominać nie należy, że istnieją również procesy wzbogacające atmosferę w tlen. Rośliny przy udziale chlorofilu, pod działaniem promieni słonecznych, przerabiają pobrany z po-

wietrza dwutlenek węgla w ten sposób, że wolny tlen wraca z powrotem do atmosfery. Tlen krąży w przyrodzie. Azot również odbywa obieg kołowy. Jest on ważną częścią składową organizmów zwierzęcych i roślinnych; po śmierci organizmu w czasie gnicia lub spalania azot przechodzi w stan wolny. Odwrotnie znów, rośliny motylkowe przyswajają azot z powietrza dzięki współżyciu z pewnymi bakterjami.

Ilości pary wodnej i dwutlenku węgla nie są stałe i są zależne od bardzo wielu czynników. Różnice bywają znaczne. Na 10000 części powietrza wsi mamy przeciętnie 3 cz. CO_2 , w miastach 6 - 7 cz. CO_2 , w zamkniętym pokoju, w którym przebywa kilka osób do 50 cz. CO_2 . Obecność dwutlenku węgla w powietrzu wykazać bardzo łatwo. Przez wodę wapienną /roztwór $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w wodzie/ przepuszczamy przez kilka minut strumień powietrza, woda mętnieje od powstałego nierozpuszczalnego w wodzie węglanu wapniowego:



Wiemy, że cechą związków chemicznych jest stałość ich składu. Skład powietrza jest stały.

Czyż w takim razie powietrze nie jest związkim? Ze powietrze jest mieszaniną, a nie związkiem wnioskujemy na zasadzie danych następujących: 1/ azot z tlenem zmieszane w odpowiednim stosunku dają gaz, w zupełności odpowiadający własnościom powietrza; w procesie tym nie odbywa się ani wydzielanie, ani pochłanianie ciepła, zjawiska stale obserwowanego podczas tworzenia się związków chemicznych; 2/ stosunek tlenu do azotu w powietrzu jest inny, niż być powinien, gdyby pierwiastki te były ze sobą związane; wtedy stosunek musiałby być równy stosunkowi ciężarów atomowych tych pierwiastków lub też musiałby być równy stosunkowi liczb wielokrotnych do ciężarów atomowych; 3/ powietrze nie rozpuszcza się w wodzie jako jednolita całość; składniki jego tlen i azot rozpuszczają się niezależnie od siebie. Jeżeli nad rozpuszczalnikiem umieścimy gazowy związek, którego część po pewnym czasie przejdzie do roztworu, to pozostały gaz będzie tym samym gazowym związkiem, który użyliśmy na początku doświadczenia. Rzecz się ma inaczej, gdy to samo doświadczenie przerobimy z powie-

trzem. Powietrze pozostałe nad wodą nie będzie już tym powietrzem, wziętym początkowo do doświadczenia, skład jego będzie inny, będzie bogatsze w azot, gdyż azot rozpuszcza się w wodzie trudniej od tlenu. Wreszcie 4/ gdy wrze powietrze ciekłe, najpierw paruje azot.

W dziedzinie skraplania gazów niepospolite zasługi położyli Wróblewski i Olszewski. W r. 1883 ci dwaj badacze otrzymali ciekły tlen w dużej ilości. Mniej więcej około tego czasu Dewar znalazł sposób otrzymywania dużych ilości skroplonego powietrza i tlenu. Dziś skrapla się gazy przeważnie sposobem Lindego, który polega na tym, że podczas gdy gaz idealny, rozprężając się, po wpuszczeniu do próżni, nie doznaje obniżenia temperatury, gdyż nie wykonuje pracy, to u gazów zwykłych następuje nieznaczne obniżenie temperatury, gdyż muszą one przezwyciężyć spójność cząsteczek, a więc muszą wykonać pracę. Aczkolwiek obniżenie temperatury gazu przy jego rozprężaniu jest nieznaczne, jednak przez wielokrotne rozprężanie obniżenie temperatury ga-

za może zająć tak daleko, że skropli się on przy zwykłym ciśnieniu. Ciekłe powietrze wrze w temperaturze -190° . Rtęć w epruwetce, zanurzonej do ciekłego powietrza, krzepnie na twarde ciało. Łuczywo żarzące się, zanurzone do ciekłego powietrza zapala się. Gdy porównywno ciężar azotu otrzymanego z powietrza, a uważanego za gaz czysty, z ciężarem azotu, otrzymanego drogą chemiczną, to okazało się, że azot powietrza jest cięższy. Zrodziło się więc przypuszczenie, że azot atmosferyczny musi być zanieczyszczony jeszcze przez jakiś gaz cięższy. W istocie okazało się, że obok azotu występuje w powietrzu jeszcze kilka gazów poza tlenem, dwutlenkiem węgla, wodą utlenioną, ozonem i przypadkowymi domieszkami.

RODZINA HELU. W drugiej połowie ubiegłego stulecia spostrzeżono w pomarańczowej części widma słonecznego linję, której nie dawało żadnego z znanych wówczas ciał ziemskich. Linję tę przypisano nowemu pierwiastkowi chemicznemu, nazwanemu ~~helum~~ hel. Później przekonano się, że hel znajduje się w pewnych minerałach, aż w końcu odkryto jego obecność i w powietrzu. Obecnie

wiadomo, że i rad promieniując wydziela atomy helu pod postacią promieni α . Hel czysty otrzymać możemy z ciekłego powietrza, które ogrzewane wydziela z siebie przedewszystkiem hel i neon. Gdy mieszaninę tych gazów przepuszczając będziemy przez rurkę, zanurzoną do ciekłego wodoru, to neon skropli się, a hel otrzymamy w postaci gazowej.

Własności fizyczne helu. Gęstość 0,139 /pow. = 1/, temperatura krytyczna - 26,8°, ciśnienie krytyczne 3 atm., ciężar właściwy ciekłego helu 0,15 /H₂O = 1/, temp. wrzenia - 268,5°. Temperatura krytyczna leży bardzo blisko bezwzględnego zera /-273°. Zestalić helu nie udało się.

Własności chemiczne helu. Pod względem chemicznym jest on zupełnie nieczynnym. Próby związania go z jakimś innym pierwiastkiem spaliły na niczym, dlatego też wartościowość tego gazu uważamy za równą zeru.

Prócz helu znamy jeszcze i inne pierwiastki o wartościowości równej zeru - neon, argon, krypton i ksenon. Ta grupa pierwiastków nazywa się argonowcami lub też gazami szlachetnymi.

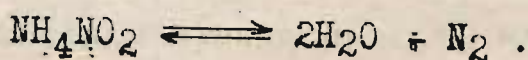
gdyż gazy powyższe pod względem chemicznym są zupełnie nieczynne. Emanacja radowa powinna również należeć do tej grupy.

Ciężar całej atmosfery obliczają na 5 tryljonów kgr., przyczem:

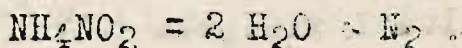
N ₂	70.000	biljonow	kg.
Ar, He, Ne i t. p.	37.000	"	"
O ₂	150.000	"	"
CO ₂	1,783	"	"
H ₂ O ₂	15,500	miljonów	kg.
O ₃	58	"	"

Azot czysty, wolny od jakichkolwiek domieszek, otrzymuje się ze związków. Sposób najprostszjy stanowi ogrzewanie azotynu amonowego.

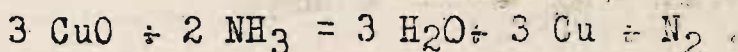
Związek ten rozpada się już w temperaturze nieco podwyższonej według równania:



Azotyn amonowy trudny do otrzymania, bardzo nietrwały zastępujemy w praktyce przez mieszaninę soli amonowej z jakąkolwiek solą kwasu azotawego; te dwzwiązki drogą podwójnej wymiany dają przedewszystkiem azotyn amonowy, który odrazu ulega rozkładowi.



Azot można otrzymać również przez utlenienie amoniaku - NH_3 , przepuszczając go ponad rozżarzoną tlenkiem miedziowym:



Połączenia tlenowe azotu, np. tlenek azotu - NO redukowane wywiązują azot:



Własności fizyczne azotu. Ciężar właściwy 0,96727, 1 litr waży 1,2505 gr., temperatura krytyczna - 146,5, ciśnienie krytyczne 33 atmosfery, temp. wrzenia ciekłego azotu równa się - 195,7°, temp. topnienia zestalonego - 210, 100 objęt. wody w temp. 0° rozpuszcza 2,39 objęt. azotu. Jest on gazem bezbarwnym i bezwonny.

Własności chemiczne azotu. Naogół biorąc pod względem chemicznym jest to pierwiastek bierny, nie w tym jednak stopniu co gazy szlachetne. W temperaturze zwykłej jest prawie zu-

dalej p. str 203.

pospolitości amoniakiem. Wspominaliśmy już, że niewielkie ilości amoniaku tworzą się przy przejściu iskry elektrycznej przez mieszaninę azotu i wodoru. Reakcja jest odwracalną z wydajnością 2 - 3 % :



Energja elektryczna tworzy amoniak i rozkłada go. Aby ten sposób otrzymywania miał zastosowanie praktyczne, należy powstający amoniak wiązać, np. zapomocą kwasu siarkowego. Przy zastosowaniu ciał wiążących cała mieszanina azotu i wodoru może przejść w amoniak.

Czysty gazowy amoniak, poddany działaniu wyładowań elektrycznych rozkłada się i po pewnym czasie równowaga ustala się i otrzymujemy mieszaninę gazów, w której będzie od 2 do 6 % NH_3 .

Przy mocnym ogrzewaniu pewnych części ciała zwierzęcego - rogów, skóry i piór, składających się ze złożonych związków węgla, azotu, wodoru i tlenu większa część azotu uchodzi w postaci amoniaku. Przy prażeniu niektórych związków azotowych z tlenkiem wapnia otrzymać można NH_3 .

dalej p. str. 204

pełnie biernym. Przepuszczając azot w temp wyższej przez rurę, napełnioną litem, wapniem, magnezem lub borem, tworzą się związki azotu z temi pierwiastkami, związki zwane azotkami. Z wodorem i tlenem azot reaguje w stopniu nieznacznym - nawet w temperaturach wyższych. Gdy przez mieszaninę azotu z wodorem lub tlenem przepuszczać pomiędzy drutami platynowymi iskry elektryczne, to tworzy się niewiele amoniaku względnie tlenków azotu. Czy wobec powyższego nie zachodzi przypadkiem obawa spalania atmosfery w czasie silnych wyładowań elektrycznych? Reakcja łączenia się azotu z tlenem jest reakcją endotermiczną - pochłaniającą ciepło - więc zachodzi tylko wtedy, gdy znaczne ilości ciepła doprowadzamy do mieszaniny i ustaje z chwilą niedostatecznego dopływu energii cieplnej.

Łączenie azotu z tlenem zapomocą wyładowań elektrycznych stosuje się obecnie w technice.

Wartościowość azotu w stosunku do wodoru równa się 3, do tlenu może być 5.

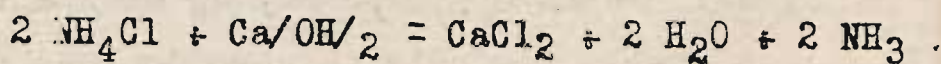
AMONIAK NH_3 . Typowym połączeniem azotu z wodorem jest azotowódór lub wodorek azotu, zwany

dalej p. str. 202

np. chlorek amonowy rozarty w moździerz
porcelanowym z CaO , przesypany do epruwetki
i prażony wydziela amonjak, który łatwo pozna-
jemy po charakterystycznym zapachu i który za-
barwia na niebiesko zwilżony czerwony papierak
lakmusowy, trzymany nad epruwetką.

Najtańszym jest amonjak otrzymywany jako
wytwór poboczny suchej destylacji węgla ka-
miennego przy wyrobie gazu lub koksu.

Przy suchej destylacji /pirogenacji/ węgla
kamiennego otrzymujemy szereg ciał gazowych,
ciekłych i stałych. Mieszanina gazów z pieca
gazowego przechodzi przez wodę, w której
zgęszcza się smoła i rozpuszcza większą część
amonjaku. Powstającą w ten sposób wodę amonja-
kalną ogrzewa się z Ca/OH/_2



Własności fizyczne NH_3 . Amonjak jest gazem
bezbarwnym o ostrym charakterystycznym zapachu,
ciężar właściwy 0,597 /powietrze = 1/, nader
obficie rozpuszcza się w wodzie; 1 objęt. wody
w 0° rozpuszcza 1148 objęt. NH_3 , temper. kry-
tyczna 130° , ciśnienie krytyczne 115 atmosfer,
temp. wrzenia - $33,5^\circ$. Wszystek gaz rozpuszcz-

ny w wodzie wypędzić można przez gotowanie. Amonjak ciekły używany bywa do oziębiania.

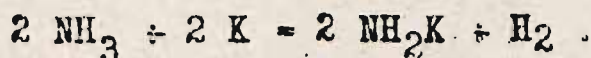
Własności chemiczne NH_3 . Roztwory amonjaku w wodzie mają charakter wybitnie zasadowy. Omawiając własności chemiczne NH_3 , zastanowimy się nad reakcjami rozkładu, wymiany i syntezy tego gazu.

Reakcje rozkładu. Mówiliśmy już, że pod wpływem iskier elektrycznych amonjak rozkłada się na N_2 i H_2 . Do podobnej kategorii reakcji - z pewnym zastrzeżeniem - należy działanie tlenu na amonjak. Amonjak można spalić w atmosferze tlenu i w obecności spiralki platynowej jako katalizatora. Produktami spalania będą azot i woda.

Doświadczenie. Dużą zlewkę zapełniamy mniej więcej do połowy stężonym roztworem amonjaku w wodzie i ogrzewamy ten roztwór. Amonjak obficie wydziela się z roztworu. W górnej części zlewki zawieszamy rozgrzaną nieco spiralkę platynową i puszczamy z gazomierza trochę tlenu - następuje zapalenie się gazów z lekkim wybuchem.

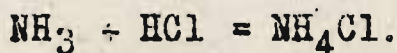
Reakcje wymiany. Wodór amonjaku daje się

wymienić np. na potas, gdy będziemy przepuszczać suchy amonjak nad ogrzanym potasem:

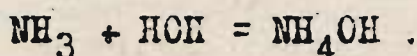


Związki, zawierające grupę $-\text{NH}_2$, nazywamy amidkami, NH_2K - amidek potasu.

Reakcje syntezy, t.j. łączenia się amonjaku z innymi ciałami. Amonjak przepuszczany przez kwasy łączy się z nimi według równania:

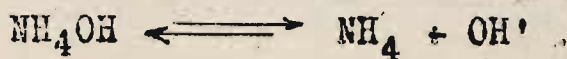


Bardzo charakterystyczną dla amonjaku jest własność łączenia się z wodą na zasadę.

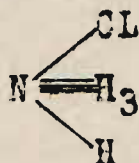


A więc amonjak przepuszczany przez wodę nie tylko się w niej rozpuszcza, ale wiąże się z nią chemicznie. Związek ten NH_4OH jest nie-trwały, gdyż przez ogrzewanie możemy całą ilość amonjaku z wody wypędzić. Roztwór amonjaku w wodzie wykazuje reakcję alkaliczną, tak samo jak wodorotlenek sodu czy potasu. W wspomnianych powyżej wodorotlenkach NaOH , KOH grupa OH wywołuje to, co nazywamy alkalicznością, więc i za-

sadowość roztworu amonjaku w wodzie uwarunkowana musi być obecnością grupy OH. Porównajmy wzory KOH i NaOH ze wzorem NH_4OH , związki te pod względem charakteru chemicznego są analogiczne, analogiczne są również ich prawe strony wzorów t.j. OH, a więc i lewa strony muszą być analogiczne, czyli grupa NH_4 w NH_4OH musi wykazywać podobne własności do Na i K w NaOH i KOH. Grupa NH_4 , która samoistnie nie może istnieć, nazywa się rodnikiem amonowym, albo grupą amonową. Rodnik amonowy /amon/ odgrywa rolę metalu, więc może być chlorek amonowy NH_4Cl , siarczan amonowy $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, wodorotlenek amonowy NH_4OH i t.d. W roztworach wodnych związki amonowe rozszczepiają się w ten sposób, że amon tworzy jon dodatni:



W związkach amonowych azot jest pięciowartościowy, wzór budowy chlorku amonowego będzie:

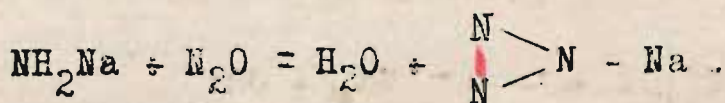


HYDRAZYNA Wyobraźmy sobie, że od amonjaku

odjęliśmy jeden atom wodoru, pozostała wtedy grupa NH_2 - aminowa lub amidowa, gdy teraz wolną wartościowość tej grupy wysycimy analogiczną drugą grupą, to otrzymamy wzór $\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$ dwuamidu lub inaczej hydrazyny. Ponieważ hydrazyna powstaje z amonjaku, więc zachowuje niektóre własności tego gazu: daje sole z kwasami, roztwór wodny hydrazyny reaguje alkalicznie.

HYDROKSYLAMINA. W amonjaku zastępujemy jeden atom wodoru grupą hydroksylową - otrzymujemy wzór $\text{NH}_2 - \text{OH}$ hydroksylaminy, która podobnie do amonjaku wytwarza sole.

KWAS AZOTOWODOROWY. Jeżeli na amidek sodowy działąć będziemy tlenkiem podazotawym, tworzy się woda i trójazotek sodowy:



Trójamidek sodowy jest materiałem o charakterze soli - krystaliczny, w wodzie rozpuszczalny. Związkowi temu odpowiada kwas NaN_3 - azotowodorowy. Wszystkie azotki mniej lub więcej silnie wybuchają.

Związki chlorowcowe azotu. Azot łączy się z chlorem na NCl_3 - azotek chlorowy, ciecz nie-

umiernie łatwo wybuchająca. Z amonjaku i jodu możemy otrzymać brunatne ciało, które w stanie mokrym można dotykać, atoli związek suchy już od dotknięcia piórem silnie wybuchą, rozkładając się na składniki.

TLENKI I KWASY TLENOWE AZOTU

Kwas azotowy. Połączenia, zawierające wodór, tlen i azot, o wzorze HNO_3 . Najważniejszym materiałem wyjściowym do wyrobu tego kwasu jest azotan sodowy, albo saletra czylijska. Reakcja między saletrą a kwasem siarkowym przebiega według równania:



Kwas azotowy destyluje z retort żelaznych i zgęszcza się w kamiennych odbieralnikach, ochładzanych wodą. Ponieważ w wyższych temperaturach kwas azotowy ulega rozkładowi, więc aby destylacja mogła odbywać się w temperaturze możliwie niskiej, w wielu fabrykach prowadzi się ją pod zmniejszonym ciśnieniem. W tych warunkach rozkład kwasu azotowego jest bardzo nieznaczny. Mog-