

Prawa dla roztworów rozcieńczonych są zupełnie ściśle. Są one miarodajnymi tylko wówczas, gdy pomiędzy ciałem rozpuszczonym i rozpuszczalnikiem nie odbywa się reakcja chemiczna. Również roztwory wodne kwasów, soli i zasad nie podlegają bezwzględnie tym prawom.

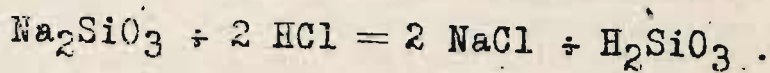
Jeżeli obniżenie cząsteczkowe punktu zamarzania było już oznaczone za pomocą jakiegoś ciała o znanym ciężarze cząsteczkowym, to sposób powyższy może być zastosowany do oznaczenia ciężaru cząsteczkowego innych ciał, rozpuszczających się w tym samym rozpuszczalniku. Wszelkie inne czynniki przytoczonego wzoru otrzymamy z doświadczenia. Metoda ta oddaje przysługę wtedy zwłaszcza, gdy ciało nie daje się zamienić na parę bez rozkładu.

Pomiar ciężaru cząsteczkowego z temperatury krzepnięcia roztworu nazywamy sposobem kryoskopowym, zaś z temperatury wrzenia - ebuljoskopowym.

Koloidy i roztwory koloidalne.

Od dodatku kwasu, np. solnego, do roztworu krzemianu sodowego /szkła wodnego/ uwalnia się kwas krzemowy, wydzielający się zwykle po pewnym czasie.

w postaci galaretowatego osadu. Jeśli zaś na-
odwrot wlewać roztwór krzemianu do stężonego
kwasu solnego, osad się nie strąca:



Graham pierwszy poznał to zjawisko. Stwier-
dził on, że roztwory soli w danym przypadku so-
li kuchennej - w przeciwieństwie do roztworów
innych ciał, np. H_2SiO_3 - wyróżniają się
wielką zdolnością dyfuzyjną. W celu oddzielenia
tych ciał, Graham roztwór ich wlewał do naczyn-
ia, zaopatrzonego w dno z pergaminu lub błony
zwierzęcej. Naczynie to pływa w innym większym,
napełnionym wodą. Sól kuchenna zwolna dyfunduje
przez błonę do wody, podczas gdy kwas krzemowy
przez błonę nie przenika. W ten sposób Graham
oddzielił od siebie produkty reakcji powyżej wy-
pisanej. Proces oddzielania nazwał Graham diali-
zą, przyrząd zaś dializatorem. Ciała, odznaczają-
ce się zdolnością przenikania przez błonę w sta-
nie stałym przybierają najczęściej postać krysta-
liczną. Przez nazwę krystaloidów Graham odróżnił
je od koloidów, czyli ciał klejowatych, niezdol-
nych do przenikania przez błonę przepuszczalną.

/Nie należy utożsamiać jej z błoną półprzepuszczalną, która dla ciał rozpuszczonych jest prawie nieprzepuszczalna/. Odróżnienie krystaloidów od koloidów obecnie nie ma już żadnego znaczenia; okazało się bowiem, iż zapomocą odpowiednich środków każde ciało można przeprowadzić w stan koloidalny. Ciężkie krystaliczne osady soli kuchennej, NaCl, siarczanu barowego, BaSO_4 , i inne, jak również same metale - platyna, złoto, sód, potas i inne mogą dawać w odpowiednich warunkach roztwory koloidalne, które przy znacznym rozcieńczeniu przedstawiają klarowne, przezroczyste cieczce, a stężone - galaretowate masy. A więc zdolność dawania roztworów koloidalnych jest przynależna materji wogóle i stan koloidalny ciała jest równie dobry, jak stan gęsty, ciekły, czy też stały tego ciała.

Koloidy zawarte w roztworze zwiemy solami, zależnie od rozczynnika: hydrosolami /w wodzie/ lub alkosolami /w alkoholu/. Nie należy tych "soli" mieszać z solami, jako produktami reakcji działania kwasów na zasadę.

Stan koloidalny rozpatrujemy jako nadzwyczaj wielkie rozdrobnienie jednej substancji w dru-

giej. Roztwór koloidalny kwasu krzemowego posiada wygląd zupełnie klarowny. Jeżeli jednak wpuścimy do roztworu ograniczony silny promień światła, to będziemy mogli widzieć jego drogę w roztworze, gdyż cząstki zawieszone odchylają światło; w cieczach czystych zjawisko to nie występuje. Podobnie też w ciemnym pokoju widzimy unoszące się cząstki pyłu, oświetlone przez wpadający promień słoneczny. Jeżeli roztwór koloidalny rozpatrywać przez ultramikroskop, to w odpowiednich warunkach dojrzeć można zawieszone cząstki koloidalne w postaci jasnych punkcików na ciemnym tle. Zapomocą ultramikroskopu można oznaczyć wielkość cząstek koloidalnych. Stwierdzamy również, że te cząsteczki znajdują się w bezustannym ruchu po linii łamanej /ruch Browna/. Roztwory koloidalne mogą być bezbarwne, jak również i zabarwione. Gdy barwny roztwór koloidalny, znajdujący się w U rurce, poddamy działaniu prądu elektrycznego, to po pewnym czasie zauważymy, że barwa w jednym końcu U-rurki staje się ciemniejsza, w drugim zaś przeciwnie jaśniejsza. Pod wpływem prądu elektrycznego cząstki koloidalne przewędrowały z

jednego kolanka do drugiego, czyli uciekły od jednego bieguna elektrycznego do drugiego. Jeżeli tak, to muszą one posiadać pewien ładunek elektryczny. Wędrowkę cząstek koloidalnych pod wpływem prądu elektr. nazywamy kataforezą.

Z niektórych roztworów koloidalnych po dłuższym stanie wypada galaretowata masa; inne dopiero po silnem klóceniu wydzielają tę masę, jeszcze inne po ogrzaniu; wszystkie po dodaniu elektrolitu. Roztwór białka ogrzewany ścina się - koaguluje. Ścięte białko, czy jakakolwiek żelatynowata masa, powstała przez koagulację roztworu koloidalnego - nazywa się żelem. Żele są to roztwory koloidalne o znacznym stężeniu, gdy sole - o stężeniu niewielkim.

Roztwory koloidalne otrzymywać możemy drogą chemiczną lub elektrolityczną. Wogóle można powiedzieć, że każdy proces, prowadzący do nadzwyczajnego rozdrobnienia jakiegoś ciała, da się użyć za sposób otrzymywania koloidu, byleby rozpuszczalność cząstek ciała w otaczającym środowisku była niewielka.

A więc najpierw, proste zetknięcie ciał, np. kleju, skrobi i t.d., z wodą wytwarza koloid.

Sól kuchenna, wskutek swej rozpuszczalności w wodzie nie daje się w tem środowisku przeprowadzić w stan koloidalny, ale zato w benzolu, w którym się zaledwie rozpuszcza.

W wielu razach koloidy powstają zamiast osadów, o ile są nieobecne jony. Wprowadzimy np. siarkowodór do wodnego roztworu trójtlenku arsenu, a nie ujrzymy osadu As_2S_3 ; jedynie ciecz zabarwi się na żółto i zawierać będzie siarczek ten w postaci koloidalnej. Zakwaśmy natomiast roztwór arszeniku odrobiną kwasu solnego, który jest silnie zjonizowany, i wpuśćmy H_2S , a osadzi się As_2S_3 , jako żółty osad.

Elektrolityczny sposób otrzymania roztworów koloidalnych polega na rozpylaniu metali w cieczy. W tym celu druty metalowe, np. z platyny, złota, łączy się z biegunami prądu elektrycznego. Zbliźmy do siebie druty pod wodą, a powstanie łuk; jednocześnie przy katodzie ujrzymy ciemno zabarwione smugi rozpylonego metalu, rozszerzające się po całej cieczy. Metal znajduje się tu jako hydrosol.

Roztwór koloidalny jest to przejście od mieszanin makroskopowych do prawdziwych roztworów.

Mamy skłóconą mieszaninę piasku z wodą - będzie to mieszanina makroskopowa. Wyobraźmy sobie, że ziarna piasku maleją; przy pewnych rozmiarach ziaren mieszanina piasku z wodą będzie zachowywać się już jak roztwór fałszywy, t.j. jak roztwór koloidalny. Przy dalszym zmniejszaniu się ziaren dojdą one do takiej wielkości, że stanowią już będą z wodą roztwór rzeczywisty, zwykły.

Prócz znaczenia teoretycznego koloidy przedstawiają także znaczny interes praktyczny. Występują one obficie w przyrodzie. Pomiedzy minerałami znajdujemy dużo żelów. Ciało roślin i zwierząt w znacznej części zbudowane jest z koloidów. Dlatego te własności roztworów koloidalnych odgrywają wielką rolę w procesach fizjologicznych. W technice często mamy do czynienia z roztworami koloidalnymi. Z doniosłością własności koloidalnych spotykamy się także w gospodarstwie domowym

Dwutlenek krzemowy, SiO_2 . Znamy tylko jedno połączenie krzemu z tlenem, dwutlenek krzemu albo bezwodnik krzemowy - SiO_2 . Wspominaliśmy już, że znajduje się w przyrodzie w olbrzymich ilościach i wielkiej liczbie odmian.

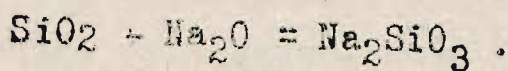
Szklista odmiana kwarcu SiO_2 ma bardzo mały współczynnik rozszerzalności; to nam wyjaśnia, dlaczego szklisty SiO_2 jest nadzwyczajnie wytrzymały na raptowne i silne zmiany temperatury. Stosujemy więc SiO_2 na wyrób naczyń chemicznych, gdyż poza tym w zwykłych płomieniach krzemionka jest nietopliwa. Dopiero jednak po przewyciężeniu wielu trudności udało się ze stopionej krzemionki wyrabiać naczynia dęte /naczynia krzemionkowe czyli kwarcowe/. Można je. po ogrzaniu do jasnego żaru, wprost wrzucić do zimnej wody, a nawet do ciekłego powietrza, bez obawy o pęknięcie.

Sztucznie dwutlenek krzemowy możemy otrzymać, ogrzewając kwas krzemowy; dwutlenek krzemu powstaje wówczas jako biały proszek.

Krystaliczny SiO_2 jest bardzo twardy, w wodzie nierozpuszczalny, o cięż. wł. 2,6. Topi się nadzwyczaj trudno. W płomieniu mieszaniny piorującej stapia się na gęstą ciecz, z której można wyciągać niezmiernie cienkie nitki o dużej wytrzymałości na rozzerwanie i o zdolności prawidłowego skręcania się; z tych względów nitek krzemionkowych używa się do zawieszania magnesów

i t.p. w orzrządach fizycznych. Wpływowi kwasów SiO_2 poddaje się mało, z wyjątkiem HF. Stopione alkalja rozpuszczają krzemionkę z utworzeniem krzemianów alkalicznych. Przez ogrzewanie w piecu elektrycznym z węglem lub magnezem daje się zredukować.

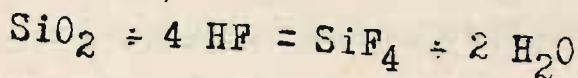
Kwas krzemowy, H_2SiO_3 . W dziale o koloidach wypisaliśmy reakcję otrzymania kwasu krzemowego drogą działania kwasu solnego na t.zw. szkło wodne. Galaretowata masa wymyta wodą i wysuszona na powietrzu przedstawia biały mialki proszek o składzie H_2SiO_3 . Od tego kwasu wyprowadzamy sole, zwane krzemianami, które możemy otrzymać, stapiając bezwodnik krzemowy SiO_2 z odpowiednimi tlenkami:



Na_2SiO_3 - krzemian sodowy, inaczej szkło wodne, gdyż w stanie stałym ma wygląd podobny do szkła.

W przyrodzie istnieją krzemiany, które zmuszeni jesteśmy wyprowadzić od nieistniejących kwasów wielokrzemowych; o ogólnym wzorze $n\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Czterofluorek krzemu, SiF_4 - można otrzymać przez bezpośrednie połączenie pierwiastków, zwykle jednak, ogrzewając mieszaninę piasku z fluorkiem wapnia i stężonym kwasem siarkowym. Fluorek wapnia pod wpływem H_2SO_4 przechodzi w siarczan wapniowy i fluorowódór, który z piaskiem reaguje według równania:

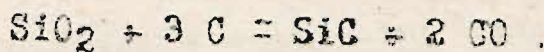


Według tej reakcji zachodzi też trawienie szkła za pomocą fluorowodoru. Czterofluorek krzemu jest gazem bez barwy, o woni ostrej, duszącej. Zupełnie suchy szkła nie zgryza. Czterofluorek krzemu z nadmiarem HF daje kwas fluorokrzemowodorowy - H_2SiF_6 . Sam kwas jest nietrwały. Sole jego, np. K_2SiF_6 - fluorokrzemian potasowy - używane bywają do impregnowania drzewa.

Czterofluorek krzemu zadany wodą daje kwas krzemowy i kwas fluorokrzemowodorowy.

Węglik krzemowy, SiC . Związek ten ma rozległe zastosowanie w szlifierstwie i istnieje w handlu pod nazwą karberundu. Otrzymujemy go przez ogrze-

wanie mieszaniny kwarcu i koksu w piec elektrycznym:



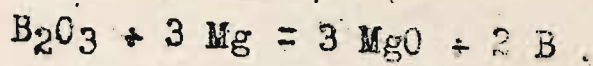
B o r , B.

Bor stoi do pewnego stopnia oddzielnie między pierwiastkami. Jest on trójwartościowy. Bor oraz jego związki pod względem wszystkich własności chemicznych podobne są do węgla i krzemu oraz ich związków, jeśli pominąć wartościowość.

W przyrodzie pierwiastek ten nie występuje w stanie wolnym, natomiast związany występuje w postaci kwasu borowego /bornego/ - H_3BO_3 , boraksu $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Pokłady boraksu znajdują się w Kalifornji w jeziorze boraksowym, w Indji. Kwas borny wolny występuje w niektórych źródłach gorących w Toskanji.

Z boraksu możemy otrzymać kwas borny. W tym celu do stężonego roztworu boraksu dolewamy stężonego kwasu solnego. Po pewnym czasie kwas borny opadnie w postaci białych lśniących blaszek. Te blaszki prażone tracą wodę i przechodzą w trójtlenek borowy B_2O_3 , z którego, drogą reduk-

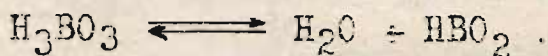
cji zapomocą ogrzewania ze spreszkowanym magnezem, otrzymujemy wolny bor:



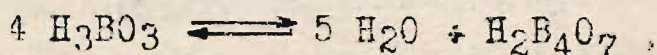
Bor tą drogą otrzymany przedstawia się jako bezkształtny ciemny proszek. Gdy redukcję trójtlenku borowego przeprowadzimy zapomocą nadmiaru glinu, to otrzymamy krystaliczną odmianę boru, podobną do djamentu i krystalicznego krzemu. Różnica między bezkształtną i krystaliczną odmianami boru jest tylko ilościowa, jak jeden tak i drugi spala się na trójtlenek boru B_2O_3 . Bor łączy się bezpośrednio z fluorem i chlorem wśród objawów światła. Fluorek boru, BF_3 , wytwarza się podobnie do fluorku krzemu, przez ogrzanie tlenku boru z mieszaniną fluorku wapnia i kwasu siarkowego; można też otrzymać go przez bezpośrednie połączenie pierwiastków. Fluorek boru jest gazem, doskonale rozpuszczalnym w wodzie. Podobnie do fluorku krzemowego fluorek borowy z nadmiarem fluorowodoru daje kwas fluoroborowy - HBF_4 , którego w stanie wolnym otrzymać nie zdołano; znane są natomiast jego sole.

Chlorek boru, BCl_3 powstaje wprost z pierwiastków: jest to ciecz, z wodą daje kwas chlorowodorowy i borowy.

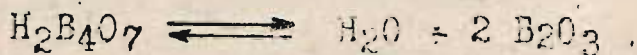
Kwas borowy, H_3BO_3 - spotyka się w stanie wolnym, lotny z parowodną. Kwas borowy krystalizuje w błyszczące blaszki, w dotknięciu tłuste, trudno rozpuszczalne w wodzie zimnej, dobrze w cieplej. Roztwór jego działa przeciwnie i bywa w tym celu stosowany. Ogrzany do temperatury równej 100° traci jedną cząsteczkę wody i przechodzi w kwas metaborowy.



W 140° powstaje kwas czteroborowy:



którego sól sodowa jest boraksem. Ten kwas ogrzewany powyżej 140° traci wodę i przechodzi w trójtlenek borowy:



Wszystkie powyżej wypisane reakcje są odwracalne, t.j. uwodnienie B_2O_3 w odpowiednich warunkach prowadzi do otrzymania kwasu czteroboro-

wego, metaborowego i borowego. Soli normalnego kwasu borowego nie znamy, sole kwasu meta są bardzo nietrwałe. Ze wszystkich soli najtrwalszą i najbardziej znaną jest boraks czyli czteroboran sodu - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Obecność związków borowych wykrywamy w sposób następujący. Do miseczki porcelanowej wlewamy nieco roztworu badanej substancji, kilka kropli stężonego kwasu siarkowego i nieco spirytusu. po zamieszaniu tej cieczy zapalamy ją. Jeżeli płomień zabarwiony jest na zielono, to związki borowe /kwas borowy/ są obecne. Kozkolwiek kwas borowy nie daje soli, tworzy on jednak ze spirytusem ester, związek lotny, płomień którego jest zielony.

Boraks czyli czteroboran sodowy - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
 $10 \text{ H}_2\text{O}$ - jest najbardziej znaną solą. Przy ogrzewaniu boraksu z tlenkami metalicznymi zachowuje się on jak metafosforan sodowy i bywa stosowany w analizie. Ślady tlenku miedziowego barwią perłę boraksową na kolor zielono-niebieski. Związki kobaltu barwią perłę niebiesko. Z tych samych względów boraks jest stosowany do lutowania. Lut mosiężny nakłada się wraz z trochę boraksu na miej-

sca lutowane przedmiotów miedzianych lub mosiężnych. W temperaturze lampy lutowniczej boraks rozpuszcza warstwę powierzchniową tlenków, i wtedy lut roztopiony może zwilżyć czyste powierzchnie metalu.

Podczas ogrzewania boru w azocie lub amoniaku otrzymujemy azotek borowy - BN - ciało stałe, białe. Ten sposób otrzymywania azotku służy do oddzielania gazów szlachetnych od azotu. Węglik borowy powstaje podczas ogrzewania obu pierwiastków w piecu elektrycznym. Jest twardszy od karborundu.

PIERWIASTKI METALICZNE.

Najwłaściwszym określeniem metalu /z punktu widzenia chemii/ będzie następujące: metalem nazywamy pierwiastek, którego wodorotlenowe połączenie jest zasadą. Określenia oparte na własnościach fizycznych tych pierwiastków są względne i przeważnie całkowicie tracą swą wartość, np. dla stanu ciekłego pierwiastka. Żelazo we wszystkich stanach - stałym, ciekłym, gazowym, koloidalnym jest dla chemii zawsze jednym i tym samym pierwiastkiem,