

je przez nie pewna ilość wody, zw. krystalizacyjną. Takim ciałem jest np. siarczan miedziowy CuSO_4 , który przy krystalizacji pobiera 5 cząsteczek H_2O , dając ciało o wzorze: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, zw. pięciowodnym siarczanem miedzi. Wodę tę można wydzielić przez ogrzewanie, przy czem pięciowodny siarczan traci swą niebieską barwę, którą znów odzyskuje po wystawieniu go na wpływ wilgoci - łączy się z powrotem z wodą. Dzięki tej własności siarczanu miedzi używa się go jako środka osuszającego. Niektóre pierwiastki czy też związki tracą swą wodę krystalizacyjną bardzo łatwo, inne trudno, a nawet bardzo trudno. Chlor, brom tracą już ją w zwykłej temperaturze względnie szybko. Pięciowodny siarczan miedzi przy ogrzewaniu powyżej 200° , również przy ogrzewaniu traci wodę krystaliczną, zmieniając barwę z brunatnej na granatową. Tę własność chlorku kobaltu wykorzystano przy fabrykacji atramentów sympatycznych.

Woda utleniona, H_2O_2 .

Drugim, oprócz wody - ważnym dla chemika związkiem wodoru z tlenem jest dwutlenek wodoru o wzorze H_2O_2 t.jzw. woda utleniona. W praktyce otrzymuje się

zwykle działaniem rozcieńczonego kw. siarkowego na dwutlenek barowy. Reakcja przebiega według równ.:
$$\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$$
. Otrzymujemy wodę utlenioną i siarczan barowy - BaSO_4 nierozpuszczalny osad, po odsączeniu którego pozostaje w przesączu wodny roztwór dwutlenku wodoru, różniący się smakiem od wody. Wyosobniamy H_2O_2 przez odpędzanie wody pod zmniejszonym ciśnieniem. Gdybyśmy wodę oddzielali od H_2O_2 pod zwykłym ciśnieniem, to wogóle nie otrzymalibyśmy H_2O_2 , gdyż w temp. wrzenia wody H_2O_2 rozkłada się na H_2O i tlen.

Czysty dwutlenek wodoru jest cieczą gęstą, ciemną, wrzącą w temp. 69° , zstala się on w temp. -2° . W stanie czystym jest materiałem wybuchowym, używa się go przeważnie w postaci 3 % roztworu wodnego. Stężony roztwór H_2O_2 - 30 % na wagę - nosi nazwę perhydrolu. W naczyniach zupełnie czystych 3 % roztwór wody utlenionej przechowuje się bez zmiany, zaś perhydrol tylko wtedy, gdy powierzchnia wewnętrzna naczyń jest bez szkazy. Perhydrol dlatego też przechowujemy w naczyniach wewnątrz wylanych parafiną.

Nadtlenek wodoru bardzo łatwo oddaje jeden atom

tleny jest więc środkiem utleniającym: $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$. W działaniu H_2O_2 jest podobny do ozonu: utlenia indygo, ruguje jod z jodku potasowego, utlenia dwutlenek tytanu TiO_2 na TiO_3 , kw. chromowy na nadchromowy; utlenia nawet takie związki jak PbS - siarczok ołowiu na PbSO_4 - siarczan ołowiu według wzoru: $\text{PbS} + 4 \text{H}_2\text{O}_2 = \text{PbSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$. Reakcja ta stosowana bywa w praktyce przy odświeżaniu obrazów. Biała farba - węglan ołowiu pod wpływem siarkowodoru, znajdującego się w powietrzu, przechodzi z czasem w brunatny siarczok ołowiu, który zapomocą H_2O_2 utleniany na PbSO_4 zw. barwy białej. Własności utleniające H_2O_2 wyzyskane bywają i do bieleńcia piór strusich, włosów i t.p.; H_2O_2 ma duże zastosowanie jako środek dezynfekujący.

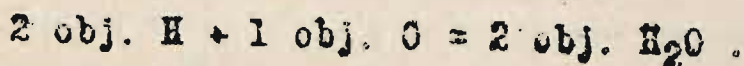
W pewnych wypadkach H_2O_2 może służyć jako środek redukujący; tlenek srebrowy redukuje się pod wpływem H_2O_2 do srebra: $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2 \text{Ag} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Taki przebieg reakcji tłumaczymy tym, że w Ag_2O srebro słabo wiąże się z tlenem i że atomy tlenu mają większą skłonność do łączenia się z sobą na cząsteczkę niż ze srebrem.

11

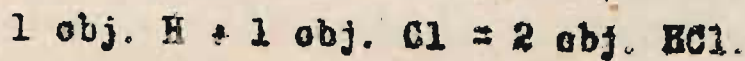
PRAWO STOSUNKÓW OBJĘTOŚCIOWYCH.

Zastanawialiśmy się nad stosunkami wagowymi pierwiastków, wchodzących w skład związków chemicznych. Był to owoc prac Daltona. Przejdziemy obecnie do rozpatrzenia stosunków objętościowych, którymi pierwszy zajmował się Gay-Lussac /1804-1808/.

Gay-Lussac stwierdził doświadczalnie, że 2 objętości wodoru i jedna objętość tlenu, wziętych przy jednakowych temperaturze i ciśnieniu, dadzą 2 objętości pary wodnej w tych samych warunkach:



Możemy również napisać, że



Z tych dwóch przykładów widzimy, że stosunek objętościowy składników danych związków wyraża się stosunkiem liczb całkowitych i przytem bardzo prostych: w pierwszym przykładzie 2 objętości H : 1 objętość O = 2 : 1, w drugim 1 objętość H : 1 objętość Cl = 1 : 1. Jeżeli dalej zbadamy stosunek objętości składników do otrzymanej objętości związku, to na zasadzie powyższych przykładów będziemy mogli powiedzieć, że objętość otrzymanego połączenia do objętości każdego ze składników wyraża się również stosunkiem prostych

liczb całkowitych. Wobec powyższego prawo stosunków objętościowych możemy sformułować: pierwiastki w stanie gazowym łączą się w prostych stosunkach objętościowych; objętość gazu złożonego stoi w stosunku liczb całkowitych do objętości jego części składowych, przeprowadzonych w stan gazowy. Prawo Gay-Lussac'a daje się wyjaśnić zgodnie z poglądami atomistycznymi przez wprowadzenie hipotezy Avogadry /1811 r./, która mówi, że w równych objętościach różnych gazów o tej samej temperaturze i pod tym samym ciśnieniem mieszczą się jednakowe ilości cząsteczek. W temp. t° i ciśn. p mm. 1 litr wodoru i 1 litr tlenu zawierają jednakową ilość niezależnych jednostek. Należy obecnie rozstrzygnąć, czy tą niezależną jednostką będzie atom, czy też cząsteczka?

Rozpatrzmy syntezę wody. Wiemy już, że 2 obj. H + 1 obj. O = 2 obj. H_2O . Przypuśćmy teraz, że 1 obj. gazu zawiera w sobie 100 atomów, wtedy napiszemy: 2.100 atom. H + 1.100 atom. O = 2 . 100 cząsteczek H_2O . Każda cząsteczka wody musi zawierać w sobie tlen; cząsteczek wody otrzymaliśmy 200 ze 100 atom. O wziętych do reakcji, czyli na 1 cząst. wody wypada po 0,5 atomu tlenu, co jest niedorzecznością. Gdy teraz założymy, że wspomnianą niezależną jednostką

dla gazów będzie cząsteczka, która składa się z 2-ech atomów, że w 1 objęt. takich cząsteczek mamy 100, to równanie syntezy wody przybierze postać:

400 atom. H + 200 at. O = 200 cząstecz. H_2O ,
czyli, że na jedną drobinę wody przypadają 2 atomy wodoru i 1 at. tlenu. Z hipotezy Avogadry wynika, że gramocząsteczka różnych gazów zajmować będzie jednakową przestrzeń, a mianowicie 22,04 litra / - 0°, 760 mm. /.

Hipoteza Avogadry prócz tłumaczenia prawo stosunków objętościowych, daje jeszcze możliwość oznaczania ciężarów atomowych i cząsteczkowych pierwiastków.

Ciężar cząsteczkowy gazu X oznaczamy przez M_x . Ciężar właściwy tego gazu, t.j. ciężar 1 cm^3 pod ciśnieniem 1 atm. w 0°, równy będzie ciężarowi jednej drobin M_x pomnożonemu przez n , t.j. ilość drobin w 1 cm^3 , więc cięż. właśc. gazu X będzie $M_x \cdot n$; wielkość n jest stałą dla wszystkich gazów /hipoteza Avogadry/. Ciężar właśc. wodoru = $M_H \cdot n$. Podzielimy stronami te dwa równania:

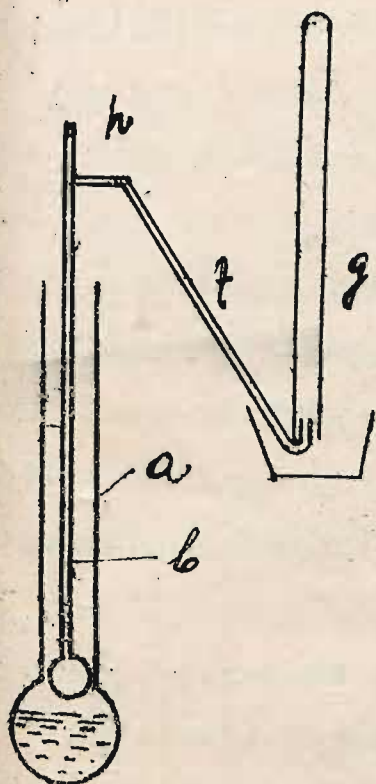
$$\frac{C_{wx}}{C_{wH}} = \frac{M_x \cdot n}{M_H \cdot n}$$

ale ciężar cząsteczki wodoru, składającej się z dwu atomów, przyjmujemy = 2, więc

$$\frac{C_{wx}}{C_{wH}} = \frac{M_x}{2} \quad \text{skąd} \quad \frac{M_x}{1} = \frac{2 \cdot C_{wx}}{C_{wH}}$$

Ułamek $\frac{C_{wx}}{C_{wH}}$ jest nieczym innym jak gęstością gazu x względem wodoru, którą oznaczamy przez d . Ostatecznie równanie przedstawić możemy w postaci: $M_x = 2d$, a więc: ciężar cząsteczkowy ciała w stanie gazowym równa się podwójonej gęstości pary tego ciała w stosunku do wodoru. Metoda powyższa określania cięż. cząst. wymaga, jak widzimy, oznaczania gęstości pary badanego ciała w stosunku do wodoru. Praktyczniej jest jednak zamiast wodoru wziąć za podstawę do obliczania cięż. właściwy powietrza, obliczonego do wodoru. Osiągnąć to możemy kilkoma sposobami.

Metoda Wiktora Meyera. Oznaczenie gęstości pary wymaga dwu danych: objętości, jaką pewna ilość badanej pary zajmuje w temp. 0° i pod ciśn. 1 atm. i ciężaru tej pary. Gęstość wtedy wyrażamy stosunkiem ciężaru do objętości. Zazwyczaj pomiar ten wykonywamy w przyrządzie przedstawionym na rysunku. Rurka b mieści się w płaszczu a z cieczą, mają-



cą wyższy punkt wrzenia niż substancja badana, której chcemy oznaczyć cięż. właściw. Ciepłą tę ogrzewamy do wrzenia. Powietrze rozszerza się i uchodzi przez bocznico f , której koniec znajduje się w wodzie. Wkrótce dochodzimy do stanu, kiedy już z f przestają ukazywać się bańki powietrza; wtedy bowiem temperatura powietrza w b zrównała się mniej więcej z temp. cieczy, wrzącej

w płaszczu a . Teraz, ponad f ustawiamy cylinder mierniczy g /eudiometr/, napełniony wodą; odważoną ilość substancji badanej wrzucamy na dno rurki b przez górny jej otwór h stale zamknięty korkiem. Ta substancja przechodzi natychmiast w parę, a ta wypiera równą objętość powietrza, które przez f zbiera się w cylindrze g . Jakkolwiek powietrze w naczyniu b ma temperaturę płaszczu a , jednak w cylindrze g ostudzone zostaje do temperatury otoczenia. Innemi słowy, objętość powietrza, zmierzona w cylindrze g , oznacza objętość pary sub-

stanoji w temp. otoczenia i pod zwykłym ciśnieniem bez względu na to, czy substancja dałaby się w powyższych warunkach przeprowadzić w stan gazu, czy nie.

Sposób Meyer'a pod względem swej prostoty nie pozostawia do życzenia; przytem ma jeszcze wielką przewagę nad innemi sposobami, gdyż do rachunku nie wprowadza temp. płaszcza α ; wymagalnem jest tylko, by ta temperatura podczas krótkiego zresztą doświadczenia pozostawała stałą.

Metoda Bunsena. Opiera się ona na fakcie, że szybkości wypływu gazów w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury są odwrotnie proporcjonalne do pierwiastków kwadratowych z ich gęstości. Niech t_1 i t_2 oznaczają czas wypływu dla 2-oh różnych gazów w tych samych warunkach, C_1 i C_2 odpowiednie szybkości, a d_1 i d_2 gęstości obu gazów, wtedy na zasadzie powyższego, możemy napisać:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{\sqrt{d_2}}{\sqrt{d_1}}$$

ponieważ szybkości wypływu są odwrotnie proporcjonalne do czasu, więc

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{\sqrt{d_1}}{\sqrt{d_2}} \quad \text{albo} \quad \frac{d_2}{d_1} = \frac{t_1^2}{t_2^2}$$

t.j. gęstości gazów są wzrost proporcjonalne do kwadratów z czasów wypływu. Zmierzymy czasy wypływu 2-ech gazów i znając gęstość jednego z nich możemy obliczyć gęstość drugiego.

Ciężar cząsteczkowy nie wszystkich ciał da się obliczyć zapomocą metod wskazanych. Ciężar cząsteczkowy metali i wogóle ciał trudnowrzących oznaczamy na podstawie teorii roztworów, prawa Dulonga i Petit'a. Pewne, co prawda nie zawsze ściśle, wskazówki co do cięż. cząsteczk. ciał daje nam również zasada izomorfizmu, wprowadzona przez Mitscherlicha /1820. Opiera się ona na tym, że niektóre związki chemiczne nie zmieniają swej krystalograficznej postaci przez częściową zmianę ich składu. A więc np. KClO_4 nadchloran potasowy i KMnO_4 nadmanganian potasowy krystalizują jednakowo - są izomorficzne. Jeżeli mamy np. dwa ciała izomorficzne, z których budowa jednego jest znana, a drugiego tylko częściowo znana, to na zasadzie izomorfizmu orzekamy o budowie tego drugiego ciała, np. KH_2PO_4 fosforan potasowy krystalizuje w tym samym układzie i klasie krystalograficznej co i arsenian potasowy, który wiemy, że składa się z atomu potasu, dwu atomów wodoru i 4 atomów tl.

nu, nie wiemy tylko ile atomów arsenu wchodzi w skład i cząsteczki arsenianu. Ponieważ fosforan i arsenian, jak się rzekło, są izomorficzne i ponieważ 1 cząsteczka KH_2PO_4 zawiera tylko jeden atom fosforu, więc i arsenian zawierać będzie tylko jeden atom arsenu, czyli wzór arsenianu potasu będzie KH_2AsO_4 . Mając wzór i ciężary atomowe składników łatwo już obliczyć ciężar cząsteczkowy związku. Zasada izomorfizmu ma ograniczone zastosowanie, gdyż zdarzają się wypadki izomorfizmu związków o bardzo różnym składzie chemicznym.

Wspomnieliśmy już, że do metod pomocniczych oznaczania ciężarów atomowych należy również zasada Dulonga i Petit'a. Iloczyn z ciężaru atomowego przez ciepło właściwe pierwiastku w stanie stałym równa się około 6,4. Widać to na poniższej tabeli:

	<u>cięż. własc.</u>	<u>cięż. atom.</u>	<u>iloczyn</u>
Wodór	6	1,01	6
Azot	0,43	14,0	6
Sód	0,293	23,05	6,7
Magnez	0,25	24,36	6,1
Żelazo	0,114	56,0	6,4

Kelall	0,107	59,0	6,3
Nikiel	0,108	58,7	6,4
Arsea	0,082	75,0	6,9
Srebro	0,057	107,93	6,1
Jod	0,054	126,85	6,8
Platyna	0,032	194,8	6,2
Złoto	0,032	197,2	6,3
Rtęć	0,032	200,3	6,4
Ozow	0,031	206,0	6,4
Bor	0,254	11,0	2,18
Węgiel bezkształ-			
ny	0,174	12,0	2,1
" diament	0,143	12,0	1,7
Glip	0,214	27,1	5,8
Siarka rombowa	0,173	32,06	5,7

Iloczyn z ciepła właściw. przez cięć. atomowy nazywany ciepłem atomowym i przyjmujemy go za wielkość stałą = 6,4. Stąd jeżeli liczbę 6,4 podzielimy przez ciepło właściwe, to powinniśmy otrzymać ciężar atomowy pierwiastku. Oczywiście, że prawo to nie daje nam ścisłej odpowiedzi, jednak orjentować się możemy w bardzo wielu wypadkach; gdy chodzi np. o rozstrzygnięcie pytania, czy ciężar atomowy

nowy pierwiastku równa się 16 czy też 32, że prawo Dulonga i Petita dają zupełnie ścisłą odpowiedź. Odchylenia od tego prawa tłumaczymy tym, że ciepło właściwe ciał zależy od temperatury; w temperaturach wyższych jest większe, w niższych mniejsze. Dla pierwiastków, które w zwykłej temp. dają wartości mniejsze od 6,4, ciepło atomowe w miarę wzrostu temperatury zbliża się do liczby normalnej. Okazało się również, że w temperaturach bardzo niskich odstępstwa od 6,4 stają się coraz liczniejsze.

C h l o r , Cl.

Pierwiastki fluor, chlor, brom i jod należą do grupy pierwiastków, która od drugiego z nich nosi nazwę chlorowców. Chlorowce w stanie wolnym w przyrodzie nie występują, gdyż odznaczają się bardzo wielką czynnością t.j. bardzo łatwo wchodzi w związki z innemi pierwiastkami. Istnieją w przyrodzie w licznych związkach, występujących pod postacią minerałów. Fluoryt - CaF_2 fluorek wapniowy, sól kuchenna - NaCl chlorek sodowy, Sylwin - KCl chlorek potasowy, karnalit - MgCl_2 KCl chlorek magnezowo-potasowy. Zaczynamy