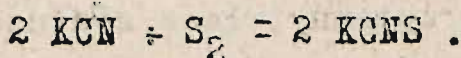


tasowy ogrzewać będziemy z siarką, to otrzymamy siarkocjanian potasowy

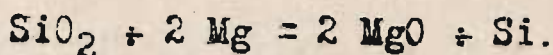


Siarkocjanian ciało stałe, krystaliczne, w wodzie dobrze rozpuszczalne; odpowiada mu kwas siarkocjanowy - HCNS, podobnie nietrwały i podobnie istniejący w kilku odmianach, jak kwas cjanowy. Kwas siarkocjanowy inaczej rodanowy; sole, rodanki alkaliczne są doskonałymi odczynnikami na Fe^{+++} . Roztwór soli żelazowej potraktowany roztworem rodanku potasowego daje czerwonokrwisty rozpuszczalny rodanek żelazowy. Po wyklóceniu roztworu rodanku żelazowego eterem przechodzi rodanek do eteru.

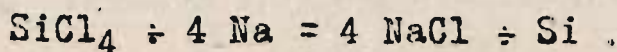
K r z e m , Si.

W przyrodzie martwej krzem odgrywa podobną rolę, jak węgiel w przyrodzie ożywionej. W stanie wolnym nie znajdujemy go; przedstawicielem grupy minerałów, zawierających krzem, jest dwutlenek krzemowy SiO_2 , który występuje w najrozmaitszych postaciach - kwarc, kryształ górski,

ametyst i t.d. Wszystkie te minerały mogły powstać drogą osadzania się z roztworów, jeżeli zaś zważymy, że SiO_2 w wodzie się prawie wcale nie rozpuszcza, to nabierzemy pojęcia, ile tysięcy lat ubiegło, nim powstał minerał. Dwutlenek krzemu jest ciałem bezbarwnym, w przyrodzie jednak za wyjątkiem minerału - kryształu górskiego - występuje przeważnie jako zabarwiony; barwę wywołują subtelne domieszki; ametyst - barwy fioletowej różnej gęstości; kwarc zadymiony - barwy jasnobrunatnej do ciemnej. Odmiany drobnokrystaliczne mogą być związane z kilkoma cząsteczkami wody, np. opał $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, choć również mogą występować i bez wody krystalizacyjnej, np. chalcedon. Znamy jeszcze całe mnóstwo minerałów, które pod względem chemicznym są pochodniami kwasu krzemowego - są krzemianami; sam kwas samodzielnie nie istnieje. Krzem w stanie wolnym otrzymać możemy z SiO_2 , a ponieważ jest to związek trwały, w którym tlen jest mocno związany z krzemem, więc w celu zredukowania SiO_2 użyć należy środka bardzo silnie redukującego. Redukcję dwutlenku krzemu uskuteczniamy przez prażenie z metalicznym magnezem.

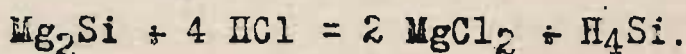


Dwutlenek krzemu pod działaniem chloru przechodzi w czterochlorek krzemu, a ten stapiany z sodem metalicznym daje wolny krzem:



Krzem, otrzymany według tego sposobu, tworzy bezkształtny brunatny proszek. Ogrzany na powietrzu do bardzo wysokiej temperatury spala się na SiO_2 . Z fluorem łączy się bez ogrzewania na czterofluorek krzemu SiF_4 , z bromem i chlorem dopiero po ogrzaniu. Rozpuszcza się w metalach; po zastygnięciu takiego roztworu prócz bezkształtnej postaci, znajdujemy w nim jeszcze krzem w dwu odmianach krystalicznych, podobnych do grafitu i djamentu. Krzem bezkształtny stopiony i ochłodzony przechodzi w postać krystaliczną. Odmianę krystaliczną możemy jeszcze otrzymać przez ogrzanie czystego piasku SiO_2 zmieszanego z glinem. Krzem krystaliczny jest materiałem czarnym bardzo twardym /rysuje szkło/, podobnym do djamentu. Ogrzewany spala się na SiO_2 . Odmiana bezkształtnego krzemu jest więcej uzdolniona do reakcji niż krystaliczna.

Wodorowe połączenia krzemu. Gdy w reakcji $\text{SiO}_2 + 2 \text{Mg}$ weźmiemy nadmiar magnezu, to otrzymamy krzemek magnezu, który pod działaniem kw. solnego przechodzi w czterowodorek krzemu /krzemometan/:



Reakcja zachodzi gwałtownie, przy czem gazowe produkty reakcji ulegają samozapaleniu. Krzemometan jest to gaz, w stanie zupełnie czystym nie zapalający się sam przez się, a więc samozapalność jego przy tej reakcji należy przypisać domieszkom, które obok niego powstają /w niewielkiej ilości powstaje samozapalny krzemometan - Si_2H_6 /. SiH_4 łatwo się skrapla.

DYFUZJA. OSMOZA. CIŚNIENIE OSMOTYCZNE.

Między ciałami rozpuszczonymi i gazami istnieje pewna analogja; jak jedno tak i drugie ulegają zjawisku dyfuzji, albo przenikania się materji. Dyfuzja polega na samodzielnym mieszaniu się dwu ciał, wprowadzonych w bezpośrednie zetknięcie, o ile to są ciała zdolne wogóle z sobą się zmie-

sząć. Widzieliśmy już dyfuzję gazów, ściślej mówiąc, dyfuzję tlenu i tlenku azotu. Cylinder z tlenem ustawiliśmy otworem na drugim cylindrze, który uprzednio napełniliśmy tlenkiem azotu. Po pewnym czasie zawartość obu cylindrów przybrała jednolite czerwono-brunatne zabarwienie, skutkiem przenikania tlenu w przestrzeń zapełnioną przez NO i naodwrot^{jako również}, skutkiem łączenia się tych gazów na dwutlenek azotu. Częsteczki gazu /NO/, znajdujące się w dolnym cylindrze, przeniknęły pomiędzy cząsteczki tlenu, wbrew działaniu ciężkości. Dyfuzja jest oczywiście następstwem ruchu molekularnego, który unosi cząsteczki na wszystkie strony, a więc i między cząsteczki drugiego gazu. Zjawisko to jest naogół dość powolne, jakkolwiek prędkość ruchu cząsteczek jest duża, gdyż wynosi kilkaset metrów na sekundę. Należy jednak zważyć, że ruch każdej cząsteczki odbywa się swobodnie na bardzo krótkiej tylko drodze, a skutkiem spotkań z innymi zmienia co chwila swój kierunek.

Jeżeli dyfuzji gazów będziemy przeszkadzać przez postawienie pewnej przegrody, to gazy dążąc do zdyfundowania wywra na nią pewne ciśnienie.

proporcjonalne do stężenia gazów /ilości cząsteczek gazu w danej objętości/ i do absolutnej temperatury. Gazy mieszają się również, jeżeli odgradzimy je od siebie porowatymi ściankami, np. z gipsu, gliny palonej i t.p.

Zjawisko dyfuzji w cieczach odbywa się nierównie wolniej, aniżeli w gazach. Cząsteczki cieczy są więcej aniżeli cząsteczki gazów skupione, wskutek czego przedzieranie się wśród nich cząsteczek innych cieczy spotyka olbrzymi opór. W celu uzmysłowienia sobie zjawiska dyfuzji w cieczach, przerabiamy następujące doświadczenie: Do pionowego słoja, w którym znajduje się roztwór siarczanu miedzi - CuSO_4 - barwy niebieskiej, wlewamy tak ostrożnie wodę, aby między temi cieczami powstała wyraźna granica. Zwolna jednak zachodzi zanikanie tej granicy, a po upływie kilku godzin utworzy się jednolita mieszanina. Przez cały ten czas płyn pozostaje napozór w zupełnym spoczynku, dyfuzja bowiem jest to ruch cząsteczkowy, niedostrzegalne przenikanie cząsteczek pewnego ciała wśród cząsteczek drugiego. Podczas dyfuzji w opisanym doświadczeniu stężenie roztworu siarczanu miedziowego zmienia

się bezustannie; początkowo czysta woda w górnej części cylindra zamienia się na roztwór CuSO_4 o stężeniu w całym cylindrze jednakowym. Dyfuzja ustaje wtedy, gdy różnice stężeń wyrównają się. Dążność do zrównania koncentracji wu roztworów t.j. do dyfundowania przejawia się i wówczas, gdy odgradzimy te roztwory przegrodą.

Przegrody do tego celu używane nazywamy błonami nawpółprzepuszczalnymi, przez które przenikają rozpuszczalniki, a które dla substancji rozpuszczonej są nieprzepuszczalne, lub też, które przepuszczają obydwie cieczce, zmieszane ze sobą, ale w różnym stopniu, np. wodę i alkohol. Zjawisko dyfuzji nosi w tym wypadku nazwę osmozy. - Jak w przypadku dla gazów obserwować można ciśnienie, wywierane przez gazy na przegrodę, tak i w przypadku osmozy mamy do czynienia z ciśnieniem, które wywiera ciało rozpuszczone na błonę nieprzepuszczalną dla tego ciała. Ciśnienie to nazywamy osmotycznym. Ciśnienie osmotyczne roztworów przedstawia wiele podobieństwa do prężności gazów. Jak gazy, tak i roztwory, otoczone czystą wodą, posiadają rozprężliwość, t.j. dążność do zwiększania swej objętości, czego przy-

kładem jest właśnie ich dyfuzja w wodzie. Podobieństwo to uwydatnić możemy na następującym doświadczeniu. Niechaj roztwór cukru będzie zamknięty w walcu tłokiem wódkoprzenikliwym, ponad którym znajduje się czysta woda. Roztwór okazuje dążność do rozszerzania się, t. j. podnosi tłok do góry. Celem utrzymania tłoka w równowadze należy nań wywrzeć pewne ciśnienie zewnętrzne, równe właśnie ciśnieniu osmotycznemu, które niejednokrotnie jest dość znaczne, np. ciśnienie osmotyczne 1 % roztworu cukru równa się $0,7 \text{ kg. na cm}^2$. Podobieństwo to jest nie tylko jakościowe, lecz także ilościowe. Kiedy gaz zajmuje pewną objętość i dodać do niego taką samą objętość innego gazu, liczba cząsteczek oczywiście podwaja się, a doświadczenie wskazuje, że zgodnie z prawem Boyle'a, zdwaja się i ciśnienie.

Zdwajając liczbę cząsteczek cukru w danym roztworze zdwaja się ciśnienie osmotyczne. Ciśnienie osmotyczne jest w stosunku prostym do stężenia, jak i ciśnienie gazów. Doświadczenia

udało się stwierdzić, że ciśnienie osmotyczne jest jeszcze proporcjonalne do temperatury absolutnej, czyli że ze wzrostem temperatury o jeden stopień ciśnienie wzrasta o $\frac{1}{273}$ część tego ciśnienia, jakie było w temp. 0° .

Rozpuszczamy 342 gr. cukru trzcinowego i 74 gr. octanu metylowego w jednakowych ilościach wody. Ciśnienie osmotyczne obu tych roztworów w tej samej temperaturze jest jednakowe. Najprostszy wzór cukru $C_{12}H_{22}O_{11}$, a ponieważ ciężar atomowy węgla, C. jest 12, wodoru 1, tlenu 16, więc ciężar cząsteczkowy cukru jest $\frac{12 \times 12}{22} + \frac{1}{11} \times 16 = 342$. Zapomocą analogicznego rachunku stwierdzamy, że ciężar cząsteczkowy octanu metylowego, CH_3COOCH_3 , równa się 74. Z powyższego widzimy, że gramocząsteczka cukru i gramocząsteczka octanu metylowego, rozpuszczone w jednakowych ilościach wody, wywierają w tej samej temperaturze *jednakowe* ciśnienie osmotyczne. To twierdzenie rozszerza się na bardzo wiele ciał.

Bywają wypadki dosyć częste, że ciśnienie osmotyczne teoretycznie obliczane dla wielu roztworów, jest niższe od doświadczalnie za-

obserwowanego. Spostrzegamy to w roztworach kwasów, soli i zasad t.j. ciał które nazywamy elektrolitami. Ciśnienie osmotyczne jest rezultatem uderzeń cząstek ciała rozpuszczonego na przegrodę i im tych niezależnych cząstek jest więcej, tym ciśnienie jest większe przy tych samych warunkach temperatury. Gramocząsteczka np. soli kuchennej rozpuszczona w litrze wody i gramocząsteczka cukru, rozpuszczona również w litrze wody, dają roztwory o jednakowej koncentracji. Jak w jednym tak i w drugim roztworze winniśmy mieć jednakową ilość niezależnych cząstek, a więc winniśmy mieć jednakowe ciśnienie osmotyczne. Tak jednak nie jest. Cząsteczki cukru nie ulegają w roztworze żadnym przeobrażeniom, gdy zaś cząsteczki soli kuchennej rozpadają się - dysocjują - na jony. Więc prawie z każdej cząsteczki NaCl powstają dwie niezależne jednostki Na^+ i Cl^- , z których każda z osobna uderza w przepone. Większe ciśnienie roztworu NaCl zależy od tego, że przy tej samej liczbie cząsteczek soli kuchennej i cukru ilość cząstek czynnych, ~~od~~ uderzeń których zależy ciśnienie osmotyczne, jest w roztworze elektro-

litu większa. Twierdzenie im więcej cząstek niezależnych w roztworze, tym większe ciśnienie osmotyczne - można odwrócić - im większe ciśnienie, tym więcej cząstek. Przez pomiar ciśnienia osmotycznego dochodzimy do określenia stopnia dysocjacji elektrolitów.

Kryoskopowy i ebuljoskopowy pomiary ciężaru
cząsteczkowego.

Na podstawie hipotezy Avogadry oznaczaliśmy względny ciężar cząsteczkowy ciał gazowych lub też dających się łatwo w stan gazowy przeprowadzić. Istnieje jednak duża ilość ciał, które trudno lub wcale nie dają się przeprowadzić w stan gazowy. Ciężary cząsteczkowe tych ciał określać możemy zapomocą oznaczania ciśnienia osmotycznego ich roztworów.

Aby tą metodą oznaczyć ciężary cząsteczkowe musimy mieć następujące dane: objętość roztworu, jego temperaturę, stężenie i ciśnienie osmotyczne. Ujawnia się jednak trudność w praktycznym stosowaniu metody: pomiar ciśnień osmotycznych jest bardzo kłopotliwy. Ale do oznaczania

ciężaru cząsteczkowego nie potrzeba znać absolutnej wartości ciśnienia osmotycznego, wystarczy stwierdzić, że dwa roztwory mają jednakowe ciśnienie osmotyczne. Otóż łatwo możemy mierzyć wielkości, proporcjonalne do ciśnienia, i z nich wnioskować, czy ciśnienia osmotyczne danych roztworów są równe, czy też nie. Wielkościami temi są: obniżenie punktu zamarzania i podniesienie punktu wrzenia. Wyjaśnimy to bliżej w sposób następujący: Prężność pary nasyconej nad czystą wodą w temp. t° równa się np. P . Wrzucamy do tej wody jakieś ciało, które się w niej rozpuści. Cząsteczki tego ciała rozłożą się równomiernie po całej masie wody, a więc część ich rozłoży się i na powierzchni wody. Prężność pary wodnej, a raczej już obecnie roztworu/ zmniejszy się, cząsteczki bowiem ciała rozpuszczonego przyciągają cząsteczki rozpuszczalnika, przez co utrudniają wytwarzanie się pary, a zarazem ułatwiają powrót cząsteczek z pary do cieczy. Roztwór więc w tej samej temp. $= t^{\circ}$ będzie mieć prężność pary $= P_1 < P$. Za punkt wrzenia cieczy pod ciśnieniem atmosferycznym przyjmujemy temperaturę, w której prężność pary nad cieczą równa się jednej atmosf-

rze. Oczywista rzecz, że z dwu cieczy, które w jednakowych temperaturach mają różne prężności pary P i P_1 , ta ma wyższy punkt wrzenia, której prężność pary jest mniejsza, innymi słowy, aby od prężności P_1 przejść do prężności równej 1 atmosferze, należy mieć wyższą temperaturę, niż w przypadku przejścia od P do jednej atmosfery $/P > P_1/$. Tak np. w temp. 100° prężność pary nad czystą wodą wynosi 760 mm. W tejże temperaturze nad roztworem nasyconym soli kuchennej ona nie dochodzi jeszcze do 760 mm., a dopiero w temp. 108° staje się równą jednej atmosferze. Różnicę między punktami wrzenia roztworu i roztworu nazywamy podwyższeniem punktu wrzenia.

Drogą podobnych rozumowań wyjaśnimy sobie, że roztwory mają niższy punkt krzepnięcia niż rozpuszczalnik. Różnicę między punktami krzepnięcia roztworu i roztworu nazywamy obniżeniem punktu krzepnięcia.

Aby przez oznaczenie obniżenia punktu zamarzania /lub podwyższenie punktu wrzenia/, wielkości ściśle proporcjonalnej do ciśnienia osmotycznego - dojść do ciężaru cząsteczkowego związku,

musimy zapoznać się z prawami obniżenia punktu zamarzania /podwyższenie punktu wrzenia/:

a/ jest ono proporcjonalne do ciężaru ciała rozpuszczonego w danej ilości rozpuszczalnika;

b/ jest ono odwrotnie proporcjonalne do ilości rozpuszczalnika; jeżeli więc podwoi stężenie, to obniżenie punktu zamarzania /podwyższenie punktu wrzenia/ również się podwoi;

c/ jednakowa liczba cząsteczek różnych ciał, rozpuszczonych w jednakowej ilości rozpuszczalnika, obniża punkt zamarzania jednakowo; innymi słowy - obniżenie proporcjonalne do stężenia cząsteczkowego. Np. roztwór zawierający w litrze 342 gr. cukru trzcinowego, albo 74 gr. octanu metylowego w każdym przypadku wykazuje obniżenie $1,89^{\circ}$.

Obniżenie punktu zamarzania, jakie powoduje 1 gramocząsteczka, rozpuszczona w 1000 gr. rozpuszczalnika, nazywa się obniżeniem cząsteczkowym punktu zamarzania, które np. dla benzolu wynosi $4,9^{\circ}$. Fakty te możemy streścić:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Spostrzeżone} \\ \text{obniżenie punktu} \\ \text{zamarzania w} \\ \text{roztworze wodnym.} \end{array} \right\} = 1,89^{\circ} \times \frac{\text{cięż ciała rozp.}}{\text{cięż czast c rozp.}} \times \frac{1000}{\text{cięż r rozpuszcz}}$$

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.