

Tow. Przyjaciół Nauk w Przemysłu.

1197

D



Tow. Przyjaciół Nauk w Przemysłu.

1197 D

Instytut Fizyki i Nauk w Przemysle

1197

D

Handwritten initials: AHH

5-3-87

Handwritten signature: D. Rutkowski

1851

Tow. Przyjaciół nauk w Przemysłu.

1197

D *chemij*

II-3-87

CHEMIA ANALITYCZNA

N 1111

1135

1135

WYDZIAŁ HISTORII

W. OSTWALD
profesor chemii w Uniwersytecie Lipskim.

Tow. Przyjaciół nauk w Przemysłu.

1197 D —

CHEMIA ANALITYCZNA

z 11-go wydania oryginału

przełożyli

L. H. i W. M.

studenci Uniwersytetu Warszawskiego.



W A R S Z A W A

Skład główny w księgarni M. BORKOWSKIEGO
97, Marszałkowska, 97.

—
1902.

W. OSTWALD

Professor Chemie an der Universität Leipzig

1970
A-19595
CHEMIA ANALITYCZNA

z 11-go wydania oryginalnego

1922 r.

Доволено Цензурою
Варшава 17 Февраля 1902 года.



BIBLIOTEKA
UMCS
LUBLIN

Chemia 3

K. 1160/56/3697

PRZEDMOWA AUTORA

do wydania pierwszego i drugiego.

Wśród zastosowań chemji naukowej chemja analityczna, czyli sztuka rozpoznawania ciał i ich składników, zajmuje miejsce poczesne; zagadnienia bowiem, które rozwiązać usiłuje, spotykamy wszędzie, gdzie wywołujemy procesy chemiczne bądź to w celach naukowych, bądź technicznych. Dzięki znaczeniu chemji analitycznej, zajmowano się nią oddawna bardzo gorliwie, to też w skład jej wchodzi spora część wszystkich prac ilościowych, jakie kiedykolwiek były wykonane w całej dziedzinie chemji. W porównaniu jednak z rozwojem techniki chemji analitycznej zadziwiająco ubogo przedstawia się jej opracowanie naukowe. Nawet lepsze dzieła z tej dziedziny ograniczają się pod tym względem prawie wyłącznie na podawaniu wzorów równaniowych, według których w *idealnym przypadku krańcowym* reakcje chemiczne przebiegać powinny. Tymczasem dla uczącego się pozostaje to zwykle tajemnicą, że w rzeczywistości nie znamy reakcyj zupełnych, istnieją zaś tylko reakcje niezupełne, prowadzące do stanów równowagi chemicznej, i że ciał absolutnie nierozpuszczalnych niema, a zatem nie możemy posiadać absolutnie dokładnych metod oddzielania i oznaczania. Co więcej, obawiam się, że nawet doświadczony analityk nie uprzytamnia sobie często tego, w tym stopniu przynajmniej, jaki byłby pożądanym dla właściwej oceny metod i wyników analitycznych.

Ze względu na takie zaniedbanie strony naukowej zajmuje chemja analityczna wśród innych działów naszej umiejętności podrzędne, choć niezbędne, stanowisko służebnicy. Kiedy w innych naukach wszędzie spotykamy się z jaknajwyższą działalnością w kierunku teoretycznego opracowania materiału analitycznego, a kwestje teoretyczne wciąż zajmują umysły daleko goręcej, aniżeli zagadnienia czysto doświadczalne, — chemja analityczna z lubością stroi się w stare, gdzieindziej wszędzie już zarzucone szaty teoretyczne i nie robi sobie skrupułu z przedstawiania wyników swoich w formie, z którą od 50 lat rozbrat wzięto. Jeszcze np. według wzoru dualizmu elektrochemicznego z 1820-go roku, uważają analitycy K_2O i SO_3 za części składowe siarczanu potasu; nie polepsza sprawy bynajmniej okoliczność, że do rachunku wprowadza się chlor jako taki, którego „równoważnik w stosunku do tlenu“ należy odjąć od całkowitej sumy.

Podobnie znamienne i dziwne zjawisko ma zawsze głębsze uzasadnienie. Powiedzmy więc bez ogródek: chemji analitycznej brakowało dotychczas podstawy naukowej i odpowiedniego wykładu jedynie dlatego, że *i właściwa chemja teoretyczna nie posiadała jeszcze niezbędnych w tym celu poglądów ogólnych i praw*. Dopiero szybki rozwój chemji ogólnej w ostatnich latach, w ciągu których zbudowaną została ogólna teoria procesów chemicznych i stanów równowagi, umożliwił zarazem próbę opracowania teorii reakcji analitycznych. Niżej postaramy się wykazać, ile światła z tego stanowiska rzucić można na fakty powszednie i dawno znane.

W przeciągu trzech lat, które upłynęły od czasu pierwszego wydania tej książki, ogólny stan chemji analitycznej mało co się zmienił; w dość licznych podręcznikach, wydanych w tym okresie czasu, oraz w nowych wydaniach podręczników starych spostrzegłem zaledwie ślady przenikania nowszych pojęć do powszechnie używanego starego wykładu, już oddawna przecież zupełnie nieodpowiedniego. Nateraz miejmy jednak nadzieję, że skoro ukaże się pierwszy o takim charakterze podręcznik analityczny dla bezpośredniego nauczania, to inne długo na siebie czekać nie dadzą.

W tym mniemaniu utwierdza mnie przede wszystkim to łaskawe zainteresowanie się z wielu stron, jakie wywołała dotychczas książeczka niniejsza, szczególnie w kołach analityków niefachowych. W mojej pracowni analitycznej, jak również w pracowniach kilku moich przyjaciół i kolegów, wypróbowany został bezpośrednio przy nauczaniu wyjaśniający i zachęcający wpływ nowych poglądów, — i z próby tej wyszedł zwycięzko. W końcu notujemy jako pocieszający objaw, że ukazały się tłumaczenia pierwszego wydania w języku angielskim, rosyjskim i węgierskim (w innych językach przekłady są zapowiedziane); w ten sposób i po za granicami Niemiec grunt wydaje się być lepiej przygotowanym do przyjęcia i dalszego rozwoju prób w tym kierunku.

Obecne drugie wydanie „Podstaw naukowych chemji analitycznej“, zostało starannie nanowo opracowane, w wielu miejscach dopełnione i poprawione; poza mniejszemi dopełnieniami zwracamy uwagę na dłuższy, świeżo dodany rozdział o analizie elektrochemicznej. Aby nie zaszkodzić głównemu celowi tej książki — usiłowaniu wyłożenia podstaw ogólnych, — pokonałem chęć bardziej szczegółowego opracowania części drugiej. Zaznaczę jeszcze, że bardzo dużo używanych obecnie metod analitycznych wymaga dla zupełnego ich objaśnienia teoretycznego badań mniej lub więcej rozległych z nowych punktów widzenia, a chociaż mamy już kilka pięknych prac tego rodzaju (Loveń, F. Küster, St. Bugarszky), to jednak pozostaje jeszcze daleko więcej do zrobienia.

Lipsk, 2 Września 1897.

W. Ostwald.

CZEŚĆ PIERWSZA.

TEORJA.

ROZDZIAŁ I.

Oznaczanie ciał.

1. Uwagi ogólne o podstawach analizy chemicznej.

Pierwszy krok przy rozwiązywaniu zagadnienia, czem jest dane ciało, stanowi znajomość jego cech, bezpośrednio dla zmysłów dostępnych. Z łatwością np. dochodzimy do wniosku, że dane ciało jest siarką, jeśli posiada ono żółtą barwę, niewielki ciężar gatunkowy, a spala się bez reszty płomieniem niebieskim, wydzielając gaz o zapachu dwutlenku siarki.

W takiego rodzaju wnioskach posługujemy się jednak pewnymi danymi empirycznymi, które pomijamy zwykle milczeniem jako „rozumiałe same przez się”. Przedewszystkiem ilość rozmaitych cech danego ciała jest nieokreślenie wielką; a priori więc już jest niemożliwem skonstatowanie, że dwa przedmioty są rzeczywiście tożsame we wszystkich swoich cechach. Dzięki jednak niewypowiadanej indukcyi o charakterze bardzo ogólnym, uważamy takie dowodzenie za zbyt czyste, wiemy bowiem, że, *jeśli dwa ciała są tożsame pod względem niektórych własności, to są one tożsame i pod względem wszystkich innych.*

To twierdzenie empiryczne jest tylko wyrazem odpowiedniego faktu, że ilość znanych różnych ciał jest ograniczoną i skończoną. Ponieważ zaś różnorodność ciał polega jedynie na różnorodności ich cech, więc oczywiście cechy i ich stopniowania nie mogą się nieograniczenie kombinować, gdyż właśnie wtedy mielibyśmy ciał nieskończenie wiele.

Dzięki twierdzeniu powyższemu rozporządza chemia analityczna cenną dowolnością w wyborze własności, jakimi posługuje się dla oznaczania ciał; w zasadzie każda prawie własność jest w tym celu odpowiednią, wybór zaś zależy od łatwości i ścisłości, z jakimi własność owa może być spostrzeżona i zmierzona. W niektórych wypadkach dosyć jest jednej jedynej własności dla oznaczenia ciała; zwykle jednak wypada łączyć kilka własności, aby, o ile to jest możliwem, uniknąć błędu wobec ograniczonej dokładności metod określania i mierzenia. Prawdopodobieństwo błędu maleje szybko wraz ze zwiększaniem ilości niezależnych prób.

2. Własności.

Jeśli przez własności danego ciała rozumieć należy wszelkie stosunki, w jakich ono może się znajdować do naszych narządów zmysłowych i aparatów mierniczych, to musimy przede wszystkim ze względu na cel nasz usunąć te wszystkie własności, które mogą być dowolnie wytworzone lub zmienione, jak np. kształt zewnętrzny*), położenie i ruch, oświetlenie, przejściowe stany elektryczne**), temperatura i inne

*) Postać krystaliczna ciała, jako nie mogąca być dowolnie zmieniana lub usuwana. do tej kategorii własności nie należy, przeciwnie—stanowi bardzo cenną cechę analityczną, z której często korzystamy (przyp. tłum.).

**) Mowa tu o stanach elektrycznych, które mogą być udzielane lub odbierane dowolnie, np. naelektryzowany przewodnik metalowy, nie zaś np. o stałej własności jonów (patrz niżej) posiadania ładunku elektrycznego (przyp. tłum.).

podobne. Nieprzydatne są również do oznaczania ciał takie własności, na które nie wpływają ani zmiany samych ciał, ani zmiany chemiczne; tu należy zwłaszcza masa i proporcjonalny do niej ciężar ciał. Korzystamy zaś tylko z takich własności, które się zmieniają wraz z istotą samego ciała, ale nie mogą być dowolnie zmieniane w samym ciele jako takim.

Każda własność może być określona za pomocą liczb, które przedstawiają w granicach swoich wartości nieskończoną różnorodność wypadków pojedynczych. Różnorodność ta ogranicza się jednak w praktyce skończoną ilością wypadków oznaczalnych, gdyż środki do określania wartości liczebnych są zawsze tylko skończenie dokładne. Postęp sztuki mierniczej pociąga za sobą stałe powiększanie się ilości odróżnialnych stopni, teoretyczna jednak nieskończoność osiągnięta nie będzie nigdy. Tymczasem dla wielu własności subtelność w mierzeniu posunięta już została tak daleko, iż ilość oznaczalnych przewyższa o wiele ilość wypadków faktycznych.

Własności, z jakich korzystamy w celach analitycznych, dadzą się podzielić na dwie grupy 1) własności, polegające na stanach (Zustands-) ciał, i 2) własności, polegające na zjawiskach (Vorgangseigenschaften). Własności pierwszej grupy posiada przedmiot stale; stąd w każdej chwili bez uprzedniego przygotowania mogą one być postrzegane i mierzone, np. stan skupienia, barwa, ciężar właściwy i t. d. Inne własności poznajemy tylko wtedy, jeśli umieścimy przedmiot w szczególnych, odmiennych od zwykłych, warunkach. Otrzymane w ten sposób zmiany czyli nowe własności są charakterystyczne dla danego przedmiotu. Z natury rzeczy druga ta grupa własności jest znacznie większa i różnorodniejsza; to też własności zjawiskowe (Vorgangseigenschaften) albo *reakcje* są w chemii analitycznej daleko ważniejsze od własności stanu (Zustandseigenschaften).

3. Reakcje.

Reakcje wywołujemy przez zmianę warunków, w jakich znajduje się przedmiot. Zmiany takie mogą być fizyczne lub chemiczne. Najważniejszą dla nas zmianą fizyczną jest zmiana *temperatury*: zachowanie się ciał przy ogrzewaniu stanowi oddawna jeden z ważniejszych pomocniczych środków analitycznych. Z innych zmian fizycznych, jak zmiany ciśnienia, stanu elektrycznego, korzystamy daleko rzadziej. Znacznie rozmaitszemi są zmiany chemiczne warunków, koniecznych dla istnienia danego ciała; zmiany te osiąga się wogóle w ten sposób, że doprowadza się ciało do zetknięcia z innymi ciałami. Zetknięcie jest najdoskonalsze między dwoma gazami albo między dwiema rozpuszczającymi się wzajemnie cieczami, mniej doskonałe między dwoma ciałami o różnym stanie skupienia, najmniej doskonałe — między dwoma ciałami stałymi. Stąd wynika, że najprzydatniejszym jest dla nas stan ciekły, ponieważ bardzo niewielka tylko ilość ciał istnieć może w stanie gazowym; to też analityk, ilekroć chodzi mu o wywołanie reakcji chemicznych, dąży przedewszystkiem do otrzymania cieczy czy to za pomocą stopienia czy to rozpuszczenia ciała stałego.

Oznaczanie ciał za pomocą reakcji czyli własności, polegających na zjawiskach, prowadzi w gruncie rzeczy zawsze do oznaczania za pomocą własności polegających na stanach, ale już nie ciała pierwotnego, tylko nowego, otrzymanego na skutek reakcji. Przypuśćmy np., że pewne ciało ciekłe po dodaniu do innego tworzy osad; doświadczenie będzie tu polegało na tym, że w nowych określonych warunkach powstaje ciało o stałym stanie skupienia. Tyczy się to i wszelkich innych reakcji, stąd rozbiór istoty własności polegających na stanach posiada doniosłe znaczenie właściwe dla obydwóch grup własności.

4. Stopniowanie własności.

Zaznaczyliśmy już, że w zasadzie każda własność, polegająca na stanach może być użytą do oznaczania ciał. Rozmaitość ciał polega zawsze na różnicach ilościowych owej własności. W oznaczeniu tych różnic zależnie od ich charakteru tkwi właśnie cała trudność, to też korzystamy przeważnie z takich własności, których stopniowania dają się oznaczyć jaknajszybciej i jaknajłatwiej; do takich należy przede wszystkim stan skupienia, następnie — barwa ciała. Dostyc okiem zwykle rzucić, aby się przekonać, czy dane ciało jest stałym, ciekłym albo gazowym, lub jaką barwę posiada; wobec tego własności te zajmują przy oznaczaniu ciał miejsce naczelne.

Jak wiadomo, oprócz trzech stanów skupienia istnieją jeszcze stany przejściowe, niektóre jednak tylko z nich posiadają dla nas znaczenie. Ciągłe przejście między gazem i cieczą zachodzi przy ciśnieniach, wyższych od krytycznego; ponieważ zaś ciśnienia krytyczne ciał wahają się mniej więcej w granicach od 25 do 100 atmosfer, więc stany te nie zdarzają się przy operacjach analitycznych. Ważniejsze są przejścia pomiędzy ciałem stałym a cieczą. Są one albo raptowne, np. przy topieniu się lodu, albo ciągłe, np. przy topieniu się szkła. Ostatni wypadek ma miejsce, kiedy ciało stałe jest bezpostaciowe, pierwszy — charakteryzuje ciała krystaliczne.

Te stany przejściowe dają się już na oko rozłożyć na kilka stopni za pomocą najprostszych rękoczynów, jak poruszanie naczyń; odróżniamy więc ciała łatwo ruchliwe, ciekłe, ciężko-ciekłe, klejowate, stałe. Więcej jednak nad cztery albo pięć stopni odróżnić już nie możemy bez innych środków pomocniczych.

Wśród ciał stałych rozróżniamy jeszcze często ciała bezpostaciowe i krystaliczne, szczególnie jeśli posiadamy duże kawałki z powierzchniami przełamu:

ciała bezpostaciowe mają przełam muszłowy z krzywymi powierzchniami, ciała zaś krystaliczne przełam składający się z większych lub mniejszych płaszczyzn. Dla ciał sproszkowanych, gdzie różnica nie da się oznaczyć gołym okiem z zupełną pewnością, używamy lupy albo mikroskopu.

5. Barwa i światło.

Barwa ciała jest cechą o bardzo różnorodnym zastosowaniu. Wiadomo, że stosunkowo nieznaczne różnice w długości fal światła odbitego odczuwa oko nasze jako różnice w barwie; dzięki tym ilościowym różnicom otrzymujemy szereg stopni, co prawda powiązanych między sobą w sposób ciągły, ale jakościowo dla nas różnych, które pozwalają z łatwością wyodrębnić 10 do 20-tu, a nawet więcej rodzajów barw i posługiwać się nimi przy oznaczaniu ciał. Należy przytem jednak pamiętać, że wogóle odbieramy w oku od powierzchni ciał barwnych mieszaninę dwóch różnych rodzajów światła: jeden,—wychodzący mniej lub więcej z wnętrza, zabarwiony przez absorpcję (pochląnianie); drugi,—odbity od powierzchni, zwykle bezbarwny. Stosunek między temi dwoma rodzajami światła zależy od wielu okoliczności, przede wszystkim—od stosunku, w jakim podzieliło się na oba te rodzaje światło padające, a także od różnicy między współczynnikami załamania światła w ciele i jego otoczeniu. Zależnie od ilości światła białego, odbitego od powierzchni, barwa ciała przebiega wszystkie odcienia od białej do bardzo ciemnej, zbliżonej często do czarnej; stąd wogóle należy do danych o barwie pewnego ciała dołączać daną o stanie jego podczas spostrzeżenia (ciało w kawałkach, sproszkowane albo zawieszzone w cieczy). Odpowiednie dane chemji analitycznej tyczą się zwykle ciał sproszkowanych, pierwotnie zawieszonych w wodzie, tak jak

je otrzymujemy w postaci osadów przy reakcjach chemicznych.

Oprócz barwy ciał, otrzymywanych od białego światła słonecznego, posługujemy się przy analizie innym jeszcze zjawiskiem barwnym: płomieniem barwnym. Powstaje on, jeśli umieścimy pewne ciała w możliwie nieświecącym płomieniu, np. płomieniu palnika Bunsena albo palącego się spirytusu; ciała te ułatniają się w płomieniu i dają światło, składające się z ograniczonej ilości rodzajów promieni, które tworzą w ten sposób określone barwy. W wypadku najprostszym, obserwując gołym okiem, spostrzegamy jedynie barwę ciał. Zjawisko to przedstawia jednak już daleko większą złożoność, jeśli za pomocą przyrządu widmowego odosobnimy części składowe takich płomieni; na tym polega jeden z najłatwiejszych i najpewniejszych sposobów wykrywania takich ciał, które dają te płomienie.

Wiele innych jeszcze własności optycznych, oprócz powyższych, może służyć do oznaczania ciał; ze względu jednak na szybkość i łatwość wykonania ustępują im znacznie i zastosowania prawie nie znajdują.

ROZDZIAŁ II.

Oddzielanie ciał.

1. Uwagi ogólne.

Zagadnienia polegające na oznaczeniu danego ciała jednorodnego t. j. na udowodnieniu, że jest ono tożsame z innym nam już znanym,—daje się, jakeśmy widzieli, zawsze mniej lub więcej łatwo rozwiązać. Zagadnienie to wymaga tylko wskazanej przez do-

świadczenie systematyczności w wyborze i układzie własności, używanych do oznaczania ciał, a to w tym celu, aby przy jaknajmniejszej pracy uzyskać jaknajwiększą dokładność i pewność rezultatów. Sprawa się znacznie komplikuje, kiedy nie chodzi już o ciała jednorodne, ale o ich mieszaninę; w tym wypadku, zanim przystąpimy do *oznaczania* ciał, musimy je wpieryw *oddzielić od siebie*, co z natury rzeczy zagadnienie niezmiernie wikła.

Żeby można było oddzielić jedno ciało od drugiego albo od kilku innych, musi ono być w zetknięciu z pozostałymi ciałami na powierzchni nieciągłej. Powierzchnie takie powstają głównie między ciałami o różnym stanie skupienia, nie wyklucza to jednak ich możliwości między ciałami o stanie jednakim. Systematyka metod oddzielania najlepiej da się utworzyć uwzględniając różne stany skupienia, a to w sposób następujący:

- a) ciała stałe od stałych,
- b) ciała stałe od ciekłych,
- c) ciekłe od ciekłych,
- d) stałe albo ciekłe od gazów,
- e) gazy od gazów.

Oddzielanie ciał jest zawsze operacją *mechaniczną*; t. zw. oddzielania chemiczne polegają na tym, że ciała, które od siebie chcemy oddzielić, przeprowadzamy za pomocą reakcji chemicznych w inne, które się już dają oddzielić mechanicznie.

2. Oddzielanie ciał stałych od stałych.

Zasada tego oddzielania polega na tym, że pewne siły, działając na ten lub ów składnik mieszaniny, przenoszą go na inne miejsce, poczem nastąpić już może oddzielenie mechaniczne.

Za najogólniejszą, dającą się tu zużytkować, własność uważamy różnice w ciężarze gatunkowym. Jeśli wpuścimy mieszaninę dwóch ciał stałych do cieczy, której ciężar właściwy jest większy od ciężaru właściwego jednego ciała stałego, a mniejszy—od drugiego, wtedy ciało lżejsze wypłynie na powierzchnię, a cięższe opadnie na dno,—poczem oddzielenie da się łatwo skutecznie. Jeśli ciężary właściwe ciał stałych znane są uprzednio, to możemy z góry uregulować odpowiednio do nich ciężar właściwy cieczy. W przeciwnym razie, zaczynamy od cieczy cięższej od obu ciał stałych, poczem zmniejszamy jej ciężar właściwy, np. przez dolewanie płynu lżejszego tak długo, dopóki nie nastąpi oczekiwane oddzielenie.

W razie większej ilości ciał stałych można używać tego samego sposobu stopniowego rozcieńczania cieczy; przy ostrożnym postępowaniu opada na dno przedewszystkiem ciało najcięższe i może być oddzielone, potem bezpośrednio lżejsze i t. d.

Dla ciał, w wodzie nierozpuszczalnych, używa się roztworów wodnych jodku potasu i rtęci, jodku boru i rtęci, borowolframianu, kadmu i podobnych soli. Dla ciał, w wodzie rozpuszczalnych, znajduje zastosowanie jodek metylenu, który rozcieńcza się za pomocą lekkich cieczy, np. ksylolu. Ponieważ c. wł. takich cieczy jest nie o wiele wyższy nad 3, więc ciała stałe cięższe w ten sposób oddzielać się nie dają. Używa się w takich razach niekiedy ciał stopionych o większym c. wł.

Z znacznie gorszym skutkiem stosuje się podobne postępowanie przy *szlamowaniu*. Polega ono na tym, że cząstki ciał stałych, zawieszane w cieczy, w jednakowych warunkach tym pręcej opadają na dno, im ciała są cięższe; prąd więc, przechodzący przez ciecz, porywa z sobą z mieszaniny ciał stałych przeważnie cząstki ciał lżejszych. Prędkość opadania zawieszonych cząstek zależy jednak nie tylko od ich ciężaru

ale także w bardzo znacznym stopniu od ich *wielkości*: cząstka opada tym wolniej, im jest mniejsza. Wskutek takiej złożonej zależności metoda ta mało się nadaje do oddzielań dokładnych; stosunkowo najdokładniejszą jest wtedy, kiedy cząstki rozmaitych ciał są jednakowej wielkości, co znów najlepiej daje się osiągnąć za pomocą możliwie najdokładniejszego sproszkowania mieszaniny. Praktycznie wykonalnym staje się ten sposób oddzielania wogóle tylko przy dość znacznych różnicach w ciężarach właściwych ciał oddzielanych.—Po za siłami hydrostatycznymi*) innych sił, ogólnie stosowanych do oddzielania ciał stałych, nie znamy. W niektórych wypadkach atoli używamy do oddzielań sił innych, szczególnie magnetycznych. Możemy np. usunąć za pomocą magnesu cząstki żelaza z mieszaniny: do ciał słabo magnetycznych używamy silnych elektromagnesów. Można także stosować jednocześnie siły magnetyczne i hydrostatyczne.

Podobnie zużytkować się dają siły elektrostatyczne. Sproszkowane mieszaniny rozmaitych ciał elektryzują się przy wstrząsaniu w ten sposób, że jedno ciało ładuje się dodatnio, drugie—ujemnie. Jeśli umieścimy taką mieszaninę na naelektryzowanym nieprzewodniku np. na potartej płycie ebonitowej, to pozostaną na niej tylko cząstki naładowane przeciwnie, cząstki zaś naładowane jednakowo z płytą odpadną. Nie wiem, czy postępowanie to zastosowano już kiedy do oddzielania.

Inny sposób oddzielania ciał stałych polegałby na tej zasadzie, że w niejednorodnym polu elektrycznym ciała o dużej stałej dielektrycznej odsunięte zostają od miejsc o natężeniu pola większym. Zastosowania tej metody także nie są mi znane.

*) Za pomocą siły odśrodkowej można działanie sił hydrostatycznych znacznie powiększyć, jak świadczy o tym częste jej stosowanie. Zasada jednak metody przez to się nie zmienia.

Postępowanie, polegające na oddzielaniu dwu ciał stałych za pomocą rozpuszczalnika, w którym jedno ciało się rozpuszcza, drugie zaś nie,—nie należy do tej kategorii metod oddzielania. Polega ono bowiem na otrzymaniu dla ciał danych dwóch różnych stanów skupienia, i dlatego rozpatrywanym będzie dopiero w rozdziale następnym.

3. Oddzielanie ciał ciekłych od stałych. Filtrowanie.

Postępowanie przy oddzielaniu ciał ciekłych od stałych nazywa się *filtrowaniem* i opiera się na zastosowaniu jako przegród ścianek z porami, mniejszemi od cząstek ciała stałego. Dzięki ciśnieniu, wywieranemu przez mieszaninę na ściankę, ciecz przechodzi, ciało zaś stałe pozostaje — i w ten sposób osiągamy oddzielenie cieczy od ciała stałego.

Z analitycznych metod oddzielania do filtrowania uciekamy się najczęściej, gdyż daje się ono najłatwiej wykonać. Coprawda oddzielanie gazów od ciał stałych i ciekłych jest jeszcze prostsze i daje się skutecznie prawie bez żadnego przyrządu; obchodzenie się jednak z ciałami gazowemi jest z powodu konieczności używania dużych i zamkniętych naczyń znacznie niewygodniejsze, niż manipulacje z ciałami stałemi i ciekłemi. To też przy analizie staramy się sprowadzić wszystkie oddzielania do układu: ciecz — ciało stałe. Jako przegród porowatych możemy używać rozmaitych materiałów; najważniejsze z nich: papier i asbest. Pory mogą być tym większe, im większe są cząstki ciała stałego; ponieważ zaś stąd i szybkość filtrowania wzrasta wraz z wielkością cząstek ciała stałego, więc, o ile tylko inne okoliczności na to pozwalają, należy dążyć do otrzymywania osadów jaknajgruboziarnistszych. Bardzo skutecznym środkiem

w tym celu jest pozostawienie osadu w dłuższym zeknięciu z cieczą, w której się ten osad utworzył. Następuje wtedy (i to tym prędzej, im temperatura wyższa) nowa krystalizacja: cząstki drobne rozpuszczają się, powstają zaś ich kosztem większe kryształy. Osady bezpostaciowe skupiają się również w tych samych warunkach w większe kłaczkę. Stąd reguła praktyczna: osad przed filtrowaniem nagrzewać jaknajdłużej w cieczy, z której go strąciliśmy.

Szybkość filtrowania zależy od wielkości por, od ciśnienia przepychającego ciecz i od temperatury; rośnie ona wraz z temi trzema czynnikami. Wielkość por zależy nie tylko od właściwości pierwotnej przegrody porowatej, ale także w znacznym stopniu od właściwości osadu. Bardzo drobne osady wysoce zwięzają pory przegrody i zwalniają przez to filtrowanie; to też z tego powodu należy się starać o otrzymanie osadów o jaknajgrubszych ziarnach.

Jako ciśnienia używa się zwykle siły ciężkości. Można je powiększyć, powiększając wysokość cieczy nieprzesączonej nad filtrem albo przesączonej pod filtrem. Sposób pierwszy daje się łatwiej wykonać, popolicie jednak nie można go używać w analizie, gdyż przy końcu filtrowania nie posiadamy już cieczy w dostatecznej ilości. Przy drugim sposobie należy zupełnie przeciąć dostęp powietrza między brzegiem filtru a dalszą częścią lejka, co wymaga pewnej staranności w wykonaniu; powiększenie zaś słupa cieczy pod filtrem osiąga się zwykle w ten sposób, że przedłuża się szyjkę lejka za pomocą przylutowanej rurki szklanej.

Ponieważ ciśnienie hydrostatyczne zależy tylko od wysokości słupa cieczy, nie zaś od jego przecięcia poprzecznego, do przedłużenia więc lejka zaleca się używać rurkę jaknajwęższą. Granicę stawia tu tarcie cieczy, odwrotnie proporcjonalne do czwartej potęgi średnicy rurki. Ze względu na to najodpowiedniej-

szemi są rurki o średnicy kilkumilimetrowej,—nie węższe; szersze jednak są zupełnie bezużyteczne.

Do jeszcze większego ciśnienia przy filtrowaniu można dojść, użytkując z ciśnienia powietrza. Uskutecznić to można także w sposób dwojaki: powiększając ciśnienie nad filtrem lub zmniejszając pod filtrem. Ponieważ zwykle chodzi nam raczej o dostęp do filtru, niż do filtratu, więc przeważnie uciekamy się do drugiego sposobu. Metoda filtrowania przy zmniejszonym ciśnieniu została opracowaną w najdrobniejszych szczegółach przez Bunsena i jest w pracowni chemicznej w ciągłym użyciu.

Można wreszcie dowolnie powiększyć ciśnienie przy filtrowaniu w sposób mechaniczny za pomocą pompowania, prasowania i t. p. Pomimo wielkiego znaczenia, jakie posiadają takie urządzenia w technice przy filtrowaniu dużych ilości, w analizie nie znajdują one prawie żadnego zastosowania.

Trzecim czynnikiem, wpływającym na szybkość filtrowania, jest temperatura. Ponieważ szybkość ruchu cieczy w porach filtru zależy od jej tarcia wewnętrznego, więc i tutaj ujawnia się wielki wpływ temperatury na tę własność cieczy. Tarcie wewnętrzne np. wody przy 100° jest przeszło 6 razy mniejsze od tarcia przy 0° . Stąd wniosek: filtrować ciecze możliwie gorące, o ile na to pozwalają inne okoliczności.

4. Przemywanie.

Po skończonym filtrowaniu właściwym ciało stałe nie jest jeszcze zupełnie oddzielone od cieczy, gdyż pewna jej ilość *zwilża* osad na filtrze; ilość ta jest proporcjonalną do powierzchni osadu i bardzo szybko wzrasta w stosunku odwrotnym do wielkości jego cząstek. Prócz tego pewna ilość cieczy zatrzymaną zostaje pomiędzy cząstkami osadu dzięki włoskowości. Dla pełnego oddzielenia stosujemy przeto po

filtrowaniu *przemywanie*, które polega na usuwaniu resztek cieczy pozostałej za pomocą odpowiedniej cieczy innej (zwykle wody). Przy teorii przemywania należy uwzględnić kilka okoliczności, wśród których najważniejszymi są zjawiska adsorpcji, t. j. przyleganie ciał rozpuszczonych do powierzchni ciał stałych. Niektóre znowu osady skłonne są przy przemywaniu do „przechodzenia przez filtr“. Pochodzi to stąd, że ciała koloidalne posiadają własność rozdrabniania się w czystej wodzie, w roztworach zaś solnych mogą być otrzymane w stanie skupionym (coagulir), a zatem przydatnym do filtrowania. Toteż doświadczenie wskazuje, aby w takich razach przemywanie uskutecznić nie za pomocą czystej wody, ale roztworu odpowiedniej soli. Podstawy teoretyczne wszystkich tych zjawisk rozpatrzemy później.

Wilżące i zatrzymane dzięki włoskowatości resztki cieczy przemywającej usuwa się w końcu przez parowanie. Należy jednak przyjąć pod uwagę tę okoliczność, że ciśnienie pary cieniutkich błonek cieczy wilżących osad jest znacznie mniejsze od ciśnienia tej samej cieczy w stanie swobodnym. Temperatura zatem przy parowaniu musi być znacznie wyższa od temperatury wrzenia cieczy i to tym wyższa, im drobniejszy jest osad, gdyż wtedy tylko ostatnie resztki dają się usunąć z wystarczającą dokładnością. Najwyższych temperatur używać trzeba przy ciałach koloidalnych.

5. Teorja przemywania.

Niech będzie a ilość cieczy, pozostałej przy cieple przemywanym, m ilość każdorazowo dodawanej cieczy przemywającej. Przypuśćmy, że ta ostatnia zostaje za każdym razem zmieszana jednostajnie z osadem na filtrze; wtedy po dolaniu ilości jej m całkowita ilość cieczy na filtrze będzie $m+a$, t. j. pierwo-

tna ilość cieczy rozcieńczy się do $(m+a)$ —tej części. Przypuśćmy następnie, że w cieczy początkowej koncentracja ciała, jakie chcemy usunąć, jest x_0 ; absolutna ilość jego bezpośrednio przed przemywaniem będzie tedy ax_0 . Po dolaniu m cieczy przemywającej koncentracja zmniejszy się do wartości $x_1 = \frac{a}{m+a} x_0$; kiedy

nowa ilość cieczy przejdzie przez filtr, zostanie na filtrze znów a cieczy, w której absolutna ilość ciała wydalanego spadła do $ax_1 = \frac{a}{m+a} ax_0$. Dolanie powtórne tej samej

ilości m cieczy przemywającej spowoduje koncentrację $x_2 = \frac{a}{m+a} x_1 = \left(\frac{a}{m+a}\right)^2 ax_0$ i pozostałą absolutną

ilość ciała wydalanego $ax_2 = \left(\frac{a}{m+a}\right)^2 ax_0$. W ten sposób po n przemywaniach pozostanie przy osadzie reszta

$$ax_n = \left(\frac{a}{m+a}\right)^n ax_0$$

ciała usuwanego z filtru.

Z tego wzoru wynika, że przy jednakowej liczbie dolewań n , reszta ax_n jest tym mniejszą, im mniej

szy jest ułamek $\frac{a}{m+a}$ t. j. im dokładniej dajemy się

cieczy przesączyć przez filtr (pociąga to za sobą zmniejszanie się wielkości a) i im więcej dolewamy za każdym razem cieczy przemywającej (m). Jeśli np. brać za każdym razem 9 jednostek na wagę cieczy przemywającej na 1 jednostkę cieczy wilżącej i jeśli bezpośrednio przed przemywaniem tej obcej domieszki na filtrze był jeden gram, to po czterokrotnym przemywaniu zostaje się tylko tej ostatniej

$$\left(\frac{1}{10}\right)^4 \text{ gr. t. j. } 0,0001 \text{ gr.}$$

Nieco inaczej przedstawia się zagadnienie, w jaki sposób najlepiej przemyć osad daną ilością cieczy. Rozwiązanie wymaga rachunku różniczkowego, to też ograniczymy się tylko na podaniu rezultatu, że lepiej jest przemywać często małemi ilościami cieczy (przemylwającej), aniżeli rzadko dużemi.

§ 6. Zjawiska adsorpcji.

Wyniki powyższego rachunku, wykonanego po raz pierwszy przez Bunsena, nie zgadzają się jednak z doświadczeniem. Według nich wystarczałoby zupełnie w zwykłych warunkach czterokrotne przemywanie ilością wody, 10 razy większą od pozostałej na filtrze, tymczasem doświadczenie wskazuje, że osad wtedy bynajmniej czystym jeszcze nie jest. Pochodzi to stąd, żeśmy błędnie założyli, jakoby ilość cieczy wydalonej zmniejszyła się do $\frac{1}{m}$ po dodaniu do osadu ($m-1$) części wody i odfiltrowaniu ($m-1$) części cieczy na filtrze. W rzeczywistości rzecz się ma inaczej, okoliczność zaś, nieuwzględniona przy powyższym rozważaniu, polega na *adsorpcji* t. j. na pewnej własności powierzchni granicznych między ciałami stałemi i roztworami: w miejscach tych koncentracja ciała rozpuszczonego jest inna i zwykle większa, niż w pozostałych częściach roztworu. Wskutek tego pozostaje przedewszystkiem przy osadzie po przefiltrowaniu większa ilość ciała rozpuszczonego, aniżeli to odpowiada ilości cieczy pozostałej na filtrze; a co za tym idzie, ilość, wydalona przy każdorazowym przemywaniu, jest mniejszą, niż jakeśmy to pierwotnie przypuszczali. Obie te przyczyny wpływają na mniej skuteczny wynik przemywania.

O prawach adsorpcji obecnie jeszcze prawie nic nie wiemy. Tyle tylko powiedzieć można, że ilość ad-

sorbowana jest według wszelkiego prawdopodobieństwa proporcjonalną do powierzchni osadu; pozatym zaś jest zależną od własności ciała stałego i rozpuszczonego, jak również i od koncentracji tego ostatniego. Co do tej ostatniej zależności, znajomość której doprowadziłaby nas do racjonalnej teorii przemysłu, możemy tylko tyle powiedzieć, że przy danej własności i wielkości powierzchni granicznej ilość adsorbowana jest według wszelkiego prawdopodobieństwa zupełnie proporcjonalną do koncentracji, lecz maleje wolniej niż ta ostatnia.

Dla uproszczenia zagadnienia przypuśćmy jednak, że ilość adsorbowana jest proporcjonalną do koncentracji roztworu*); przypuśćmy dalej, że stosunek między ilością adsorbowaną x i koncentracją roztworu c równa się k ; stąd:

$$c = k x.$$

Jeżeli m cieczy przemysłu dolać do osadu, który zaadsorbował pierwotnie ilość x_0 ciała rozpuszczonego, to pozostałą ilość x_1 otrzymamy z równania

$$\frac{x_0 - x_1}{m} = kx_1;$$

ilość $x_0 - x_1$ przeszła do roztworu, gdzie z ilością m rozpuszczalnika wytworzyła koncentrację $\frac{x_0 - x_1}{m}$. Je-

żeli po zupełnym przejściu roztworu dolejemy na nowo ilość m cieczy przemysłu, to równanie analo-

*) Ilość adsorbowana nie może zależeć od ilości absolutnej ciała rozpuszczonego lub roztworu. Jeżeli bowiem przypuścimy, że ciało adsorbowane znajduje się w równowadze z roztworem, to równowaga ta nie może być zakłócona, jeżeli wyobrazimy sobie, żeśmy przez roztwór w dowolnym miejscu przesunęli przegrodę i że część cieczy po za przegrodą została usunięta.

giczne wyznaczy nam ilość pozostałą x_2 ciała adsorbowanego:

$$\frac{x_1 - x_2}{m} = kx_2$$

Rugując z tego równania $x_1 = \frac{x_0}{km+1}$, otrzymujemy

$$x_2 = \frac{x_0}{(km+1)^2}$$

i wogóle po $n-m$ przemywaniu

$$x_n = \left(\frac{1}{km+1} \right)^n x_0$$

Równanie to jest co do formy identyczne z równaniem podanym na str. 19, tylko ilość cieczy przemywającej jest pomnożona przez k . Znaczy to, że przemywanie przy uwzględnieniu adsorpcji ma ten sam przebieg, co i bez uwzględnienia jej, ale że działanie przemywania jest w pierwszym wypadku mniej skuteczne.

Jakśmy zauważyli, nieprawdopodobnym jest, aby k dla znacznych rozcieńczeń było stałym. Przepuszczalność zmniejsza się ono szybko wraz ze zmniejszaniem się ilości adsorbowanej i stąd powstaje nowe zmniejszenie działania przy przemywaniu. Trudności, spotykane przy przemywaniu ostatnich resztek ciał adsorbowanych, każą się przynajmniej domyślać takiej własności współczynnika k .

W rachunku powyższym nie uwzględniliśmy ilości cieczy, zatrzymywanej w porach osadu dzięki włoskowatości. Łatwo wykazać, że przy uwzględnieniu tej okoliczności, wzór otrzymany będzie coprawda trochę więcej złożony, ale zachowa tę samą postać, co wzór poprzedni: pozostająca ilość zanieczyszczenia zmniejsza się stale w stosunku geometrycznym wraz z ilością przemywań. Reguła dolewania wody małemi

ilościami, ale dolewania dopiero wtedy, kiedy cała poprzednio dolana ilość przeszła przez filtr, zachowuje i w tym przypadku swą wartość.

Wpływ adsorpcyjny wywierają nie tylko osady, ale także materiał filtru, szczególnie błonnik bibuły, użytej do filtrowania. Ze względu na to, pożądaną jest bibuła z jaknajmniejszymi porami, które skutecznie wpływają na wytworzenie znacznych działań adsorpcyjnych. Przy zwykłym użyciu filtru dążenie do zwiększenia tych działań wyraża się tylko w używaniu filtrów małych i szczelnie do ścianek lejka przylegających, które należy przy przemywaniu napełniać wodą do pełna. Ważne jednak znaczenie posiada zjawisko adsorpcji przez bibułę filtru w tym często naderżającym się wypadku, kiedy mętny roztwór filtrujemy częściowo przez suchy filtr, aby w określonej części wszystkiej cieczy wykonać pewne oznaczenie. *Należy wtedy zawsze odrzucać pierwsze przechodzące krople*, gdyż koncentracja ich wskutek adsorpcji przez papier filtru jest znacznie mniejsza, niż w pozostałej cieczy. Filtr osiąga równowagę w adsorbowaniu bardzo prędko, tak, że ciecz, przechodząca później przez filtr, ma tę samą koncentrację, jaką posiadała przed filtrowaniem. Typowo zwłaszcza w ten sposób zachowują się ciecze zasadowe; w znacznie mniejszym stopniu—kwasy i sole obojętne.

7. Zwiększenie ziaren krystalicznych.

Wzmiankowaliśmy wyżej (patrz str. 16), że drobne osady krystaliczne tworzą większe ziarna, jeżeli je gotować w roztworze, w którym powstały. Zjawisko to posiada charakter ogólny, przyczyna zaś jego tkwi w okoliczności, że na powierzchni pomiędzy ciałami stałymi i cieczami istnieje podobne napięcie

powierzchniowe, jak pomiędzy cieciami i gazami, napięcie t. zw. powierzchni swobodnej cieczy. To napięcie powierzchniowe dąży do możliwego zmniejszenia owych powierzchni; w naszym wypadku daje się to osiągnąć jedynie przez wzrost oddzielnych kryształów przy ogólnej masie stałej t. j. przez powiększanie się ziaren krystalicznych.

Zjawisko, które doprowadza do tej przemiany, polega na nieco większej rozpuszczalności kryształów małych w porównaniu do większych. Różnicy tej nie dowiedziono jeszcze coprawda doświadczalnie i zapewne dzięki temu, że jest nieznaczną, tak prędko jej nie dowiodą, z przytoczonych jednak rozważań o napięciu powierzchniowym wniosek taki z koniecznością nasuwa się na podstawie zasad energetyki. Wskutek różnej rozpuszczalności kryształów małych i dużych ciecz ciągle się przesyca w stosunku do kryształów małych: rozpuszczają się one, zamiast nich zaś tworzą się większe.

Można by się jeszcze było zapytać, jak też zachowują się w takich razach ciała *nierozpuszczalne*. Odpowiedź brzmi: takich ciał niema. Musimy bowiem w zasadzie przyjąć, że *każde ciało jest rozpuszczalne*; stopień rozpuszczalności może być bardzo różny, ale nigdy nie może się równać zeru. Rzeczywiście, w ostatnich czasach udało się dowieść, że ciała takie jak chlorek, bromek, jodek srebra są rozpuszczalne, a nawet zmierzyć stopień ich rozpuszczalności.

Szybkość przemiany osadu drobnokrystalicznego na grubokrystaliczny zależy od kilku okoliczności. Przedewszystkiem wzrasta ona wraz z rozpuszczalnością ciała, i to w tak znacznym stopniu, że nieco łatwiej rozpuszczalne osady, jak fosforan magnezu i amonu, tworzą większe kryształy już przy strącaniu, albo zaraz potym. Następnie, o wiele pręcej odbywa się ta przemiana przy temperaturze wysokiej, gdyż zwiększa ona popierwsze rozpuszczalność zna-

cznej ilości ciał, a po drugie zwiększa także szybkość przenoszenia się cząstek rozpuszczonych od miejsc rozpuszczania się do miejsc strącania.

Należy dążyć do otrzymywania osadów gruboziarnistych nie tylko dlatego, aby filtrowanie odbywało się prędzej, ale także dla tego, że osady takie dają się łatwiej i czyściej przemywać. Zanieczyszczenie bowiem osadu wskutek adsorpcji jest proporcjonalne do powierzchni, a więc tym mniejsze, im większe są ziarna. Granicę tu stanowi tylko ta okoliczność, że kryształy zbyt duże zawierają często ług pokrystaliczny, a to zanieczyszczenie nie daje się wogóle usunąć przez przemywanie; wypadek ten jednak, o ile mi wiadomo, nie ma nigdy miejsca przy osadach krystalicznych, rozpatrywanych w chemii analitycznej.

8. Osady koloidalne.

Niektóre ciała bezpostaciowe posiadają własność nieokreślonego rozpuszczania się w wodzie. Roztwory tych ciał różnią się poniekąd od roztworów zwykłych i stanowią jakby stan przejściowy pomiędzy nimi i ciałami w wodzie mechanicznie zawieszonymi. Z roztworów tych można ciała wydzielać za pomocą rozmaitych sposobów, jako to: nagrzewanie, dodawanie ciał innych, wysuszenie; niektóre z ciał tych tracą wtedy zdolność ponownego rozpuszczania albo zawieszania się w wodzie, inne zdolność tę zachowują. Za pomocą mocniejszego nagrzewania aż do żarzenia tracą jednak tę zdolność wszystkie ciała koloidalne.

Takimi ciałami są tlenki żelaza, glinu, krzemionka, siarczki większości metalów. Otrzymujemy je przy analizie w postaci osadów galaretowatych albo klądkowatych, źle się przemywających, gdyż dzięki ich drobnym ziarnom zatykają pory filtru i skłonne

są do przechodzenia przezeń przy trochę dłuższym przemywaniu.

Stopień skłonności różnych ciał do tworzenia roztworów koloidalnych albo pseudoroztworów jest dosyć rozmaity; przy analizie należy tego zjawiska jaknajstaranniej unikać.

Wszystkie te ciała strącają się za pomocą roztworów soli; podobny skutek, często nawet lepszy, osiągnąć można za pomocą kwasów i zasad, o ile nie wywołują zmian chemicznych. Rodzaj soli odgrywa, zdaje się, w danym razie rolę podrzędną, wymagana koncentracja soli zależy jednak od rodzaju ciała koloidalnego. Jeżeli roztwór solny usunąć albo rozcieńczyć go po za pewną granicę, wtedy dużo strąconych koloidów przejdzie znów do roztworu; niektóre koloidy po strąceniu ulegają takiej zmianie, że się ponownie nie rozpuszczają. To ostatnie zjawisko jest prawdopodobnie ogólnem, lecz dla wielu ciał przejście w stan nierozpuszczalny jest tak powolne, że niełatwo daje się zaobserwować ani też zastosować. Ponieważ przy strącaniu koloidów w analizie obecne są zwykle sole, kwasy albo zasady, więc strącają się one zwykle w formie osadów, jeżeli jednak przy przemywaniu roztwór się rozcieńczy, to w pewnej chwili może się znów wytworzyć pseudoroztwór. Powstaje on przedewszystkiem w górnych warstwach osadu, stąd przechodzi do niższych, gdzie zetknąwszy się ze skoncentrowanym roztworem solnym, zwykle nawo się strąca i zwięża pory filtru, stopniowo go w ten sposób zatykając; pozatym inna część pseudoroztworu może przejść przez filtr, i oto mamy zjawisko „przechodzenia przez filtr“.

Ażeby tego wszystkiego uniknąć, należy się starać o to, ażeby osad zawsze pozostał w zetknięciu z dostatecznie stężonym roztworem solnym. W tym celu przemywamy osady koloidalne nie czystą wodą, lecz roztworem solnym. Ponieważ rodzaj soli, jest

w danym razie dla nas obojętny, więc należy wybrać taką sól, którą można potem z łatwością usunąć, a więc lotną, np. octan amonowy. Jeżeli trzeba roztwór gotować, jak np. przy strącaniu kwasu tytanowego, nie można używać octanu amonu; bierze się wtedy siarczanu sodowego.

W rzadkich wypadkach otrzymujemy przy analizie ciała koloidalne z roztworów, nie zawierających żadnych soli, np. kiedy strącamy siarkowodorem czysty roztwór kwasu arsenowego. Wtedy nie powstaje wogóle żaden osad, lecz tylko półprzezroczysta ciecz, przechodząca przez każdy filtr. Aby otrzymać osad nadający się do filtrowania, należy dodać soli do kwasu, poczem prędzej lub później, zależnie od koncentracji, powstają znane żółte płatki siarczku arsenowego.

Drugą okolicznością, wpływającą dodatnio na tworzenie się osadów koloidalnych, jest wyższa temperatura. Niektóre koloidy strącają się całkowicie już po nagraniu ich pseudo-roztworów; wszystkie zaś przy temperaturze wyższej gęstnieją i trudniej się zawieszają w cieczy.

Krzemionka np. staje się nierozpuszczalną po dłuższym jej suszeniu na kąpeli wodnej, a glinka filtruje się daleko łatwiej, jeżeli po strąceniu nagrzewać ją przez kilka godzin.

Zjawiska adsorpcyjne, zachodzące z ciałami koloidalnymi, silnie dają się we znaki analitykowi, dzięki znacznemu rozdrobnieniu tych ciał: utrudniają one często przemywanie do takiego stopnia, że nie można go ukończyć nawet przez dłuższy przeciąg czasu. I ta trudność może być zmniejszona pod wpływem wszystkich okoliczności, jakie warunkują zgęszczenie osadu. Szczególniej łatwo wymyć można pozostałe zanieczyszczenia po wyprażeniu osadu, gdyż przez silne nagrzewanie daje się osiągnąć najwyższy stopień zgęszczenia, nieraz nawet powstają postaci inne, prawdopodobnie krystaliczne. Wskutek zgęszczenia zmniej-

sza się znacznie powierzchnia, co pociąga za sobą uwolnienie większej części ciała adsorbowanego. Podobny wpływ wywiera przemiana chemiczna; wodań potasu, który strąca tlenek kobaltowy, nie daje się wymyć; z łatwością jednak możemy go wymyć z metalicznego kobaltu, otrzymanego z tlenku kobaltowego za pomocą odtlenienia wodorem. Należy jednak w podobnych wypadkach zawsze zwracać uwagę na mogące zajść przy żarzeniu osadu reakcje chemiczne pomiędzy osadem i ciałem adsorbowanym.

9. Dekantowanie.

Jeszcze prostszy od filtrowania sposób oddzielenia ciał stałych od cieczy stanowi dekantacja. Oba ciała wskutek znacznych przeważnie różnic w ciężarze właściwym tworzą dwie warstwy; górną — lżejszą — zlewamy. Oddzielenie ilościowe w ten sposób skutecznie się nie daje; to też postępowanie to stosujemy przy analizie tylko jako środek pomocniczy przed filtrowaniem; zupełnie przezroczysta ciecz przelewa się przez filtr, który zatrzymuje porwane przez ciecz cząstki ciała stałego. Można też w ten sposób przemywać osady, i często dzięki dekantacji oszczędzamy dużo czasu, szczególnie przy osadach koloidalnych albo bardzo drobnych, które zatykają filtr. Ciała, przechodzące przez filtr, nie opadają na dno przy dekantacji; obie te własności osadów koloidalnych są wynikiem tej samej przyczyny, to też zapobiega się im w ten sam sposób.

Za pomocą siły odśrodkowej można opadanie na dno znacznie przyspieszyć, gdyż wtedy wzrastają szybko różnice w ciśnieniu, wywołujące oddzielenie się warstw.

10. Oddzielanie ciał ciekłych od ciekłych.

Oddzielić bezpośrednio (mechanicznie) dwie cieczy od siebie, można tylko wtedy, kiedy się one wzajemnie nie mieszają ani też rozpuszczają. Ściśle biorąc, wszystkie cieczy są częściowo nawzajem rozpuszczalne, lecz dla wielu par cieczy rozpuszczalność wzajemna jest tak mała, że praktycznie możemy ją uważać za nieistniejącą.

Na oddzielenie zmieszanych cieczy składają się dwie operacje: wytworzenie dwóch warstw cieczy przez opadanie cieczy cięższej, co przyspieszamy nieraz dzięki sile odśrodkowej, i właściwe oddzielenie mechaniczne za pomocą lewaru albo lepiej za pomocą lejka z kranem.

Oddzielanie następuje tym łatwiej i zupełnie, im mniejszą jest powierzchnia obu cieczy.

W chemii analitycznej używa się tego oddzielenia przy „wyklócaniu“. Chodzi tu o ciało, niejednakowo rozpuszczalne w obu cieczach i koncentrujące się wskutek tego w jednej z nich. Oddzielenie zupełne daje się osiągnąć w praktyce tylko po kilkakrotnym powtórzeniu operacji wyklócania.

11. Oddzielanie ciał gazowych od stałych i ciekłych.

Dzięki znacznej różnicy w ciężarze właściwym gazy albo pary oddzielają się od ciał stałych albo cieczy nadzwyczaj szybko i łatwo, dlatego też postępowanie to jest w częstym użyciu. Ponieważ mało stosunkowo ciał istnieje przy zwykłej temperaturze w stanie gazowym, oddzielanie przeto zachodzi przeważnie przy temperaturze wyższej; operacje, tu używane, noszą nazwę destylacji i sublimacji. W tym

ostatnim wypadku postępowanie to jest szczególnie dogodnie, gdyż ciało przechodzi w parę tylko chwilowo i znowu się zgęszcza, tworząc ciecz albo ciało stałe. Dzięki tej okoliczności obywamy się bez wielkich naczyń, potrzebnych do gazów; zgęszczanie pary odbywa się w przeznaczonym na to naczyniu,—w ten sposób oddzielamy dane ciała bardzo wygodnie i prawie że dokładnie. Nieoddzieloną pozostaje tu tylko część pary, która przy końcu napelnia naczynie destylacyjne, ale i tę część można usunąć przepuszczając inny gaz albo parę.

12. Oddzielanie ciał gazowych od gazowych.

Ponieważ wszystkie gazy, o ile nie działają na siebie chemicznie, mieszają się w każdym stosunku, nie jesteśmy więc w stanie bezpośrednio rozdzielić sposobem mechanicznym mieszaninę gazową na jej części składowe. Częściowe oddzielenie można osiągnąć za pomocą *dyfuzji*, gdyż gazy lżejsze przechodzą przez inne gazy albo przez przegrody porowate wogóle prędzej od gazów cięższych. Zupelne oddzielenie na tej drodze jest niemożliwe, to też postępowanie to służy raczej do wykrycia obecności części składowych niż do rzeczywistego ich rozdzielania.

Zastosowanie przegród porowatych daje lepsze rezultaty, niż dyfuzja swobodna w innym, obojętnym gazie, szczególnie jeżeli postępowanie to powtarzać kilkakrotnie. Dla gazów pojedynczych istnieją przegrody, które umożliwiają, zdaje się, dokładne oddzielenie; rozgrzany np. pallad, albo żarząca się platyna przepuszcza z łatwością wodór, zatrzymuje zaś wszystkie inne gazy. Prawdopodobnie jednak nie ma miejsca w takich razach zwykle działanie mechaniczne, ale oddziaływanie lub rozpuszczanie się chemiczne.

Częściowe oddzielenie gazów dałoby się urzeczywistnić jeszcze dzięki własności ciał porowatych pochłaniania różnych gazów w stopniu rozmaitym. Stosują nieraz tę własność przy usuwaniu z powietrza gazów o przykrym zapachu za pomocą żarzącego się węgla drzewnego; w chemii analitycznej jednak postępowanie to zastosowania jeszcze nie znalazło.

Wszystkie te metody oddzielania gazów są bardzo niedokładne. Gdzie więc idzie o dokładność oddzielenia, staramy się o przeprowadzenie jednego z gazów w ciało stałe albo ciekłe, przeważnie za pomocą przemiany chemicznej, poczem oddzielenie od reszty gazów daje się już uskuteczyć z łatwością.

ROZDZIAŁ III.

Fizyczne metody wydosabniania.

1. Uwagi ogólne.

Rozpatrzyliśmy powyżej rozmaite wypadki, w jakich przedstawiać się nam może zagadnienie wydosabniania kilku ciał, zbadaliśmy, o ile każdy poszczególny wypadek nadaje się do bezpośredniego, mechanicznego oddzielenia i doszliśmy do wniosku, że w pewnych wypadkach, jak np. przy rozpuszczających się wzajemnie cieczach lub przy gazach, oddzielenie nawet jako tako dokładne nie jest możliwe. Należy w takich razach uciekać się do wydosabniania, które polega na przeprowadzeniu ciała z danego stanu w stan inny za pomocą odpowiedniego postępowania, poczem zamierzony oddzielenie daje się uskuteczyć łatwo i dokładnie.

Pierwszeństwo pod tym względem oddać należy układom: ciało stałe — ciecz, lub ciecz — gaz, wzgl. ciało stałe — gaz, to też do tych układów należy sprowadzać wszystkie inne za pomocą odpowiednich zmian w warunkach ich istnienia.

Dla wywołania zmian tych posługujemy się zmianą temperatury i zastosowaniem rozpuszczalników. Zmiana temperatury jest szczególnie pożyteczną, kiedy jedna ze składowych części jest gazem; gdyż oddzielenie cieczy od ciała stałego musi być niedokładne z powodu pozostającej części cieczy wiążącej, a stosowane przy roztworach uzupełnienie za pomocą przemywania rozpuszczalnikiem jest tu niemożliwe. Z drugiej strony użycie rozpuszczalników nadaje się szczególnie do kombinacji: ciało stałe — ciecz. To drugie postępowanie częściej daleko znajduje zastosowanie niż pierwsze, gdyż jest daleko więcej ciał, które się rozpuszczają, niż, takich, które się dają zamieniać w parę.

Do tych dwóch metod: destylacji i rozpuszczania sprowadzają się głównie fizyczne środki pomocnicze, za pomocą których osiągamy warunki odpowiednie dla oddzielania. Jeżeli zaś i te środki nie wystarczają, to uciekamy się do środków chemicznych (rozpatrzymy je później).

§ 2. Teorja destylacji (pędzenia).

Każde ciało stałe albo ciecz zamienia się wogóle przy zwykłej temperaturze w gaz (parę); zjawisko to jednak można wymierzyć dla niektórych ciał i to tylko powyżej pewnej temperatury granicznej, właściwej dla każdego ciała. Prawo, formułujące tę zmianę stanu skupienia, jest proste i ogólne: ulatnianie (albo parowanie) trwa tak długo, dopóki gaz (para)

na powierzchni ciała parującego nie osiągnie pewnej koncentracji, zależnej tylko od właściwości ciała i od temperatury; wraz z tą ostatnią koncentracja właściwa danemu ciału wzrasta we wszystkich wypadkach bez wyjątku.

Prawo to formułują jeszcze w ten sposób, że każdej temperaturze odpowiada określone ciśnienie pary danego ciała. W razie obecności innych gazów, za ciśnienie, o które nam chodzi, należy uważać ciśnienie cząstkowe danej pary. Ciśnienie to możemy określić w mieszaninie w ten tylko sposób, że oznaczamy stosunek wagowy między parą i innymi gazami i, podzieliwszy przez odpowiednie ciężary właściwe, rozdzielamy ciśnienie całkowite w stosunku do otrzymanych w ten sposób liczb. W porównaniu z postępowaniem takim, znacznie prostszym jest oznaczenie wyżej podane, gdyż do wymierzenia koncentracji potrzeba tylko określenia masy i objętości; unikamy także niektórych trudności, tyjących się samego pojęcia ciśnienia cząstkowego.

Kładziemy nacisk na tę okoliczność, że w prawie tym chodzi tylko o koncentrację, względnie, ciśnienie cząstkowe pary danego ciała. Obecność zaś w tej samej przestrzeni innych gazów albo par nie ma dla równowagi żadnego znaczenia (co najwyżej tylko podrzędne, tu nas nie obchodzące).

Ze względu na to, cośmy wyżej powiedzieli, destylacja jest rękoczynem bardzo prostym w wypadku, kiedy chodzi o oddzielenie ciał o bardzo różnym ciśnieniu pary, inaczej ciał lotnych od nielotnych. Podnosimy wtedy temperaturę mieszaniny do punktu wrzenia ciała lotnego, t. j. do temperatury, przy której ciśnienie pary zaczyna przewyższać ciśnienie atmosfery; jeżeli zaś chodzi o zebranie ciała lotnego, należy tworzącą się parę skroplić za pomocą ochłodzenia i zebrać. W końcu przekraplania naczynie destylacyjne jest jeszcze wypełnione parą ciała lotnego; jeżeli chodzi o dokła-

dne zebranie tego ostatniego, to przemywa się naczynie strumieniem jakiego obojętnego gazu, o czym należy zawczasu pomyśleć przy zestawianiu przyrządu.

Ponieważ punkt wrzenia zależy od ciśnienia zewnętrznego, więc można zniżyć punkt wrzenia, zmniejszając ciśnienie, co jest często pożądanym. W tym celu zestawia się przyrząd destylacyjny hermetycznie i wypompowuje się z niego powietrze przed destylacją. To samo daje się osiągnąć za pomocą domieszania innego gazu lub pary—a więc destylacji w strumieniu gazu lub pary, gdyż i w tym razie wystarcza do wrzenia tylko ciśnienie cząstkowe. Wybór gazu lub pary zależy od następujących okoliczności: jeżeli mamy destylat zebrać, to pierwszeństwo należy oddać strumieniowi pary, gdyż zgęszczenie mieszaniny par daje się osiągnąć bez straty; tymczasem gaz dodany zabiera stale ze sobą tę tylko ilość ciała lotnego, jaka odpowiada jego objętości oraz prężności pary ciała lotnego przy temperaturze chłodnicy; jeżeli zaś destylatu zbierać nie trzeba, to często dogodniej jest używać strumień gazu, dzięki łatwiejszemu postępowaniu.

Ilość ciała lotnego, porwanego przez strumień gazu, znajduje się w stosunku prostym do prężności jego pary przy temperaturze destylacji oraz do objętości gazu zabierającego. Jeżeli B oznacza stan barometru a p prężność pary przy temperaturze destylacji, to objętości v i V obu części składowych w mieszaninie gazowej mają się do siebie, jak ciśnienia cząstkowe $\frac{p}{B-p}$, stąd objętość pary ciała destylowanego przy ciśnieniu atmosferycznym wynosi $v = V \frac{p}{B-p}$; jeżeli pomnożymy tę wartość przez gęstość pary, to otrzymamy ciężar masy przekroplonej.

3. Destylacja mieszanin cieczy.

Dwie cieczy albo się zupełnie nie mieszają, albo tylko częściowo, albo też doskonale i to we wszystkich stosunkach. Wypadek pierwszy jest teoretycznie niemożliwy, w praktyce jednak spotykamy się z nim dość często. Teorię destylacji cieczy lotnych nie mieszających się wyłożyliśmy w artykule poprzednim przy omawianiu warunków destylacji w strumieniu gazu. Teoria ta stanowi tylko szczególny wypadek teorii ogólnej, gdyż temperatura parowania nie jest już dowolną, jak w wypadku poprzednim, ale jest oznaczoną przez punkt wrzenia każdej z obudwu cieczy przy ciśnieniu cząstkowym jej pary; oba te punkty wrzenia muszą być identyczne i leżą poniżej punktu wrzenia niżej wrzącego ciała, gdyż ciśnienie cząstkowe tego ostatniego musi być niższe od ciśnienia całkowitego albo atmosferycznego.

Stosunek mas razem pędzonych ciał jest w tym wypadku stały, dopóki oba ciała znajdują się w naczyniu, z którego destylujemy. Jeśli p_1 i p_2 są ciśnienia cząstkowe, d_1 i d_2 gęstości pary, ciężary cząstkowe zaś m_1 i m_2 , to:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{p_1 d_1}{p_2 d_2}$$

Zupełnie to samo da się powiedzieć i w tym wypadku, jeśli jedno z obu ciał jest stałe i nie rozpuszcza się w drugim.

Ponieważ według założenia obadwa ciała się z sobą nie mieszają, więc we wspólnym destylacie można je oddzielić bezpośrednio (mechanicznie). Destylacja w takim razie wydaje się bezcelową; to też używa się jej tylko zamiast wyłożonego w poprzednim artykule destylowania w strumieniu gazu albo pary, aby wyodosobnić części lotne od nielotnych.

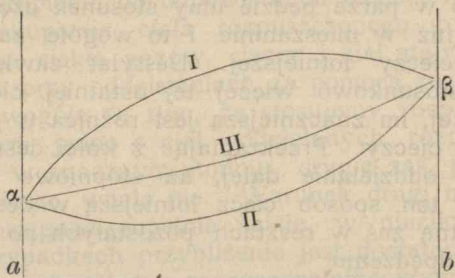
Jeśli obie ciecze mieszają się tylko częściowo w ten sposób, że pewna ilość pierwszej rozpuszcza się w drugiej i naodwrot, oba roztwory się jednak nie mieszają, to prawa, dopiero co wyłożone, częściowo zachowują swą wartość. Przedewszystkim należy zaznaczyć, że oba roztwory mają jednakowe ciśnienie pary, złożone z prężności pary obu części składowych. Przy destylowaniu otrzymujemy mieszaninę obu ciał o stałym stosunku wagowym tak długo, dopóki są jeszcze w retorcie dwie warstwy; mieszanina ta zamienia się w odbieralniku znowu na dwa roztwory, nie mieszające się i wzajemnie nasycone. Z tego powodu dokładniejsze oddzielenie w ten sposób uskutecznić się nie daje, i dlatego wypadku tego w analizie unikamy.

Jeśli jednak oddzielimy od siebie obie nie mieszające się warstwy, A z nieznaczną ilością B i B z nieznaczną ilością A , i będziemy pędzili każdą oddzielnie, to oddzielenie osiągniemy. Postępowanie to stanowi już destylację roztworów jednorodnych, do której obecnie przechodzimy.

Przy jednorodnych mieszaninach ciał lotnych prężność całkowita ich par jest zawsze niższa od sumy prężności pary pojedynczych składników przy tej samej temperaturze. Pochodzi to stąd, że prężność pary ciała lotnego stale się zmniejsza po rozpuszczeniu w nim ciała innego.

Zachowanie się mieszaniny jednorodnej przy destylowaniu uwydatni się najlepiej, jeśli całkowitą jej prężność przedstawimy graficznie, jako funkcję jej składu. Niech na początku spółrzędnych rzędna $a\alpha$ oznacza prężność pary cieczy pierwszej, na końcu rzędna $b\beta$ prężność pary cieczy drugiej, to prężności pary wszystkich możliwych mieszanin tych dwóch ciał będą tworzyły ciągłą krzywą, której pojedyncze punkty odpowiadają pojedynczym punktom na prostej ab , wyrażającym stosunek procentowy na wagę obu ciał

w mieszaninie (w a ciała pierwszego 100%, drugiego 0%, w b naodwrot); możliwe są trzy typy takiej krzywej (patrz rysunek). Innymi słowy krzywa pierwsza zawiera między innymi mieszaninę, której ciśnienie jest większe od wszystkich innych mieszanin, krzywa



druga — mieszaninę, której ciśnienie jest mniejsze od wszystkich innych, krzywa trzecia zaś zawiera mieszaniny o ciśnieniach pośrednich między ciśnieniami jednej i drugiej cieczy, bez maximum lub minimum. W pierwszym wypadku punkty wrzenia wszystkich mieszanin leżą poniżej wartości średnich, i istnieje mieszanina o najniższym punkcie wrzenia, w wypadku drugim istnieje mieszanina o najwyższym punkcie wrzenia, a w wypadku trzecim punkty wrzenia mieszanin leżą między punktami wrzenia części składowych. Otóż istnieje prawo, według którego para mieszaniny o najniższym albo najwyższym punkcie wrzenia posiada ten sam skład co i sama ciecz. Innymi słowy mieszaniny takie zachowują się, jak ciecze jednorodne i nie dają się oddzielić za pomocą destylacji. Wniosek stąd taki, że mieszaniny cieczy typu I-go albo II-go dają się za pomocą destylacji rozdzielić tylko na mieszaninę „doskonałą” o najwyższym albo najniższym punkcie wrzenia i na tę ciecz, która przeważała w pierwotnej mieszaninie w stosunku do mie-

szaniny doskonałej; dlatego dalsze oddzielanie na tej drodze jest niemożliwe. *).

Tylko w wypadku drugim daje się osiągnąć oddzielenie mniej lub więcej dokładne. Jeśli doprowadzić do wrzenia jakąkolwiek mieszaninę takich cieczy, to w parze będzie inny stosunek części składowych, niż w mieszaninie i to wogóle zawsze na korzyść cieczy lotniejszej. Destylat zawiera więc zawsze stosunkowo więcej tej ostatniej cieczy i to tym więcej, im znaczniejszą jest różnica w prężności pary obu cieczy. Przekraplając z kolei destylat prowadzimy oddzielanie dalej, aż stopniowo nagromadzamy w ten sposób ciecz lotniejszą w destylatach, mniej lotną zaś w resztach pozostałych po każdorazowym odpędzeniu.

Powtarzanie destylacji może się odbywać automatycznie, jeśli częściowo zgęszczać parę cieczy i przepuszczać parę bezpośrednio potym pędzoną przez tę świeżo powstałą ciecz. W tym celu używa się rozmaitych przyrządów destylacyjnych, w opis których tu się wdawać nie możemy, tymbardziej że metoda destylacji cząstkowej (frakcjonowanej) stosowaną być może tylko do oddzielań przybliżonych, bynajmniej nie ilościowych. W tym ostatnim wypadku nie pozostaje nic innego, jak droga przemiany chemicznej, za pomocą której przeprowadzamy jedno z ciał w stan stały t. j. nietlotny. Tę samą drogę wybrać należy dla oddzielania mieszanin o stałym punkcie wrzenia (str. 37).

*) Takie mieszaniny o stałym punkcie wrzenia zupełnie niesłusznie zaliczają często do połączeń chemicznych. Że tak nie jest, wynika już choćby stąd, że skład ich zmienia się wraz z ciśnieniem, przy jakim destylacja się odbywa.

4. Wyodosabnianie za pomocą rozpuszczania.

Mieszanki jednorodne rozmaitych ciał nazywamy roztworami. My rozważymy tylko roztwory ciekłe, które powstają przy dodaniu ciał o dowolnym stanie skupienia do odpowiednich cieczy. Zależnie od stanu skupienia ciała rozpuszczonego rozróżniamy roztwory ciekłe gazów, cieczy i ciał stałych. Postępowanie przy oddzielaniu za pomocą rozpuszczania polega wogóle na tym, że stosujemy rozpuszczalnik, w którym jedno z ciał oddzielanych rozpuszcza się łatwo i w znacznym stopniu, drugie zaś, praktycznie rzecz biorąc, wcale nie. Warunek drugi nie daje się nigdy osiągnąć zupełnie ściśle, w niezliczonych jednak wypadkach przybliżenie jest dostateczne. Przez zastosowanie takiego rozpuszczalnika wyodosabniamy jedno ciało od drugiego w ten sposób, że mogą one być już mechanicznie rozdzielone; mając do czynienia z roztworami cieczy, w cieczach koniecznym jest jeszcze, aby się one nie mieszały.

5. Roztwory gazów.

Prawo, dotyczące rozpuszczania się gazów w cieczach, brzmi: w równowadze koncentracja gazu jest w stałym stosunku do koncentracji roztworu. Koncentracją, jak zawsze, nazywamy masę w jednostce objętości. Ponieważ koncentracja gazu jest proporcjonalną do ciśnienia, więc i ilość rozpuszczona jest też do niego proporcjonalna. Stosunek ten zależy od rodzaju ciała i od temperatury. Wszystkie gazy rozpuszczają się w wodzie, alkoholu i podobnych cieczach, większość jednak w stopniu bardzo nieznacznym. Dla otrzymania roztworu zrównoważonego, t. j. *nasyconego*, trzeba, aby gaz i ciecz były z sobą w zetknięciu na

jaknajwiększej powierzchni; dyfuzję zaś ciała rozpuszczanego należy o ile można przyspieszać przez poruszanie naczynia z cieczą. Bardzo skutecznie działają w tym razie rozliczne pomocnicze środki mechaniczne, jako to: przepuszczanie gazu małemi pęcherzykami, silne skłócanie i inne.

Zwykle nie chodzi nam jednak o otrzymanie cieczy nasyconej, ale o jaknajdokładniejsze pochłonięcie gazu przez ciecz. W tym wypadku trudność polega na tym, że w danej mieszaninie gazów koncentracja (albo ciśnienie cząstkowe) gazu pochłanianego tym szybciej się zmniejsza, im oddzielanie dalej postępuje. Stosujemy w takich razach zasadę *prądów przeciwnych*; mieszaninę gazów i ciecz rozpuszczającą prowadzimy ku sobie w kierunkach przeciwnych. Dzięki temu z jednej strony ciecz prawie że nasycona spotyka się ze świeżą mieszaniną gazową, z drugiej zaś świeża ciecz spotyka się z tą częścią mieszaniny gazowej, która już prawie nie zawiera gazu absorbowanego; pierwsza okoliczność wpływa na jaknajdokładniejsze nasycenie cieczy, a zatym i jaknajmniejsze jej spotrzebowanie, druga—na możliwie doskonałe pochłonięcie ostatnich resztek gazu.

W analizie ilościowej samo pochłanianie gazów przez ciecz używa się rzadko, gdyż współczynniki pochłaniania ogromnej większości gazów są zbyt małe i zbyt mało różnią się od siebie, aby w ten sposób można było osiągnąć ilościowe oddzielenie. Niektóre tylko gazy, jak np. kwasy chlorowodorne mogą być oddzielone dość dokładnie od takich gazów, jak wodór, azot, powietrze i t. p. Zwykle jednak trzeba się uciekać w takich razach do środków chemicznych, i nawet w wypadku powyższym z kwasami chlorowodorными istnieją pewne dane, skłaniające do przypuszczenia, że przy ich rozpuszczaniu w wodzie zachodzą reakcje chemiczne.

Przy oddzielaniu gazów przez pochłanianie należy zwrócić uwagę na tę okoliczność, że gaz nie-pochłonięty zabiera z sobą ilość rozpuszczalnika, odpowiadającą prężności jego pary, ilość, którą nie-raz należy uwzględnić w rachunku albo zatrzymać za pomocą odpowiednich środków.

6. Suszenie gazów.

Szczególniej często trafiającym się przypadkiem oddzielania gazów jest ich *suszenie*, t. j. oddzielanie pary wodnej. Oprócz rozpuszczalników ciekłych, jak kwas siarczany, używa się w takich razach i ciał stałych, jak chlorek wapnia, ług potasowy, pięciotlenek fosforu. I tu też same, wyżej wymienione okoliczności wpływają decydująco na rezultat oddzielenia. Zamiast np. przepuszczania kulek gazu przez kwas siarczany daleko lepiej jest nasycić kwasem jakikolwiek materiał porowaty, np. pumeks, aby powiększyć w ten sposób powierzchnię pochłaniającą. I w tym wypadku większość zachodzących procesów jest natury chemicznej. Żadne suszenie nie jest dokładnym, a rozmaite sposoby suszenia różnią się co do ilości pozostającej pary. Na to szczególniejszą uwagę zwracać należy przy analizach w strumieniu gazowym.

7. Dwie ciecze.—Teorja wyklócania.

Jeśli poddać jednoczesnemu działaniu dwóch nie mieszających się cieczy ciało w obydwóch rozpuszczalne, to dzieli się ono między te ciecze w ten sposób, że koncentracje jego w obu zachowują zawsze stały stosunek. Prawo to, odkryte przez Berthelot'a

i Jungfleischa, zostało już wielokrotnie sprawdzone za pomocą doświadczenia. W pewnych określonych warunkach ulega ono pozornym wyjątkom, które później objaśnimy. Dla zrozumienia jednak ogólnych zasad procesu wyklócania proste prawo powyższe wystarcza w zupełności.

Załóżmy, że ilość l rozpuszczalnika pierwszego zawiera x_0 ciała rozpuszczonego; przypuśćmy następnie, że przy wyklócaniu tego roztworu z ilością m rozpuszczalnika drugiego, została się w pierwszym ilość x_1 ciała rozpuszczonego, ilość zaś $x_0 - x_1$ przeszła do drugiego. Ilość x_1 jest wyznaczona przez równanie

$$\frac{x_1}{l} = k \frac{x_0 - x_1}{m}, \text{ skąd } x_1 = x_0 \frac{kl}{m + kl}$$

$\left(\frac{x_1}{l} \text{ i } \frac{x_0 - x_1}{m} \right)$ są to obie koncentracje, k zaś ich stały stosunek, inaczej zwany „współczynnikiem dzielącym“ (Theilungscoefficient).

Drugie wyklócanie z tą samą ilością m drugiego rozpuszczalnika wyrazić możemy za pomocą równania:

$$\frac{x_2}{l} = k \frac{x_1 - x_2}{m},$$

skąd po wstawieniu znaczenia dla x_1 z równania pierwszego

$$x_2 = x_0 \left(\frac{kl}{m + kl} \right)^2,$$

dla wyklócania n -tego

$$x_n = x_0 \left(\frac{kl}{m + kl} \right)^n$$

Otrzymaliśmy znowu tę samą postać równania, co i dla teorii wymywania. To też można i tutaj wyciągnąć ten sam wniosek: przy danej ilości drugiego rozpuszczalnika osiągamy dokładniejsze oddzie-

lenie wtedy, kiedy wyklócamy wieloma małemi porcjami, niż niewieloma dużemi. Pozatym rezultat wyklócania zależy od współczynnika dzielącego k : im on jest mniejszy t. j. im stosunek koncentracji ciała danego w pierwszym rozpuszczalniku do koncentracji w drugim jest mniejszy, tym prędzej oddzielenie osiąga się. Absolutnie doskonałe wyklócenie jest równie niemożliwe, jak absolutnie doskonałe przemycie.

8. Roztwory ciał stałych.

Prawo rozpuszczalności ciał stałych w cieczach brzmi w sposób następujący: przy określonej koncentracji ciała stałego w roztworze następuje równowaga czyli nasycenie; wysokość koncentracji zależy od rodzaju ciała stałego i od temperatury. Wraz ze wzrostem temperatury koncentracja przeważnie wzrasta, nieraz jednak maleje.

Czynnikiem, od którego zależy zasadnicza wartość t. zw. koncentracji nasycenia, jest własność ciała stałego, rozpuszczonego w cieczy: ze zmianą tej własności zmienia się i wartość koncentracji. Rozmaite np. wielokształtne (polymorfne) i allotropowe odmiany, rozmaite hydraty i t. d. jednego i tego samego ciała posiadają określoną i różną dla każdej z tych odmian rozpuszczalność. Stąd np. wyrażenie „rozpuszczalność siarki“ zupełnie nic nam nie mówi, nawet jeśli oznaczyć temperaturę i rozpuszczalnik, gdyż trzeba dodać, jakiej odmiany siarki tyczy się ta rozpuszczalność.

Jużeśmy nadmienili, że ciała bezpostaciowe nie cechuje żadna określona rozpuszczalność, przynajmniej takie z nich, które tworzą roztwory koloidalne. Są one jednak zawsze daleko więcej rozpuszczalne, niż odpowiednie związki krystaliczne. Większość

osadów krystalicznych strąca się, jak się zdaje, z początku w formie bezpostaciowej dopiero potem, pręcej lub później, przybiera postać krystaliczną, co zwłaszcza widzimy dokładnie na węglanie wapnia.

Z powodu większej rozpuszczalności odmian bezpostaciowych należy przy oddzielaniach zawsze starać się otrzymywać osad krystaliczny. Środki do osiągnięcia tego stanu w jaknajkrótszym czasie podaliśmy już wyżej (str. 23).

Oddzielenie 2 ciał stałych za pomocą rozpuszczalnika, w którym tylko jedno z nich się rozpuszcza, podlega tym samym prawom, jakie wyłożyliśmy dla przemywania na str. 18. Operacja odbywa się nie na filtrze, ale w naczyniu; pozostały roztwór przelewa się na filtr, dodaje do pozostałego w naczyniu osadu nową ilość rozpuszczalnika i t. d., dopóki nie będziemy mieli pewności, że wszystko rozpuszczalne przeszło do roztworu; w końcu przenosimy osad na filtr i przemywamy. Należy postępować w ten sposób dla tego, że na filtrze utrudnionym jest dostateczne zetknięcie się wszystkich części ciała stałego z rozpuszczalnikiem.

Ponieważ szybkość rozpuszczania się jest w stosunku prostym do powierzchni zetknięcia się ciała stałego z cieczą, to zawsze korzystnie jest jaknajdokładniej sproszkować stałą mieszaninę, o ile nie była już przedtym dostatecznie sproszkowaną. Szczególniej ważny jest ten warunek dla ciał trudno rozpuszczalnych. Zaleca się także używanie wysokich temperatur.

Jeśli oddzielenie musi być uskutecznione za pomocą jaknajmniejszej ilości rozpuszczalnika, to można oddestylować rozpuszczalnik z wyciągu i użyć do wyciągu powtórnego (ciało rozpuszczone nie może być jednak w tym wypadku lotne). Operacje te mogą się odbywać automatycznie w przyrządzie (wyciągowym), składającym się z kolby do destylowa-

nia i oziębiacza (chłodnicy) odwróconego; między obydwoma temi naczyniami umieszczamy filtr z ciałem, z którego chcemy robić wyciągi. W ten sposób ciecz, spływająca napowrót, przemywa mieszaninę na filtrze i zabiera z sobą ciało wyciągane. Typy takich przyrządów są dość rozmaite; najlepsze są takie, w których rozpuszczalnik, znajdujący się na filtrze z mieszaniną, przelewa się od czasu do czasu za pomocą automatycznego lewaru napowrót do kolby destylacyjnej.

9. Kilka ciał rozpuszczalnych.

Naogót każde ciało jest rozpuszczalne i oddzielenie za pomocą rozpuszczalnika jest zawsze o tyle niedokładne, o ile rozpuszcza się nieznaczna ilość ciała „nierozpuszczalnego“; jeśli ilość ta jest tak mała, że można nie zwracać na nią uwagi, to powiadamy, że dane ciało jest rozpuszczalne. W wypadkach, kiedy rozpuszczalność tę uwzględniać należy, ważną jest znajomość praw jednoczesnej rozpuszczalności kilku ciał. Dla ciał mało rozpuszczalnych, nie ulegających żadnej zmianie przy rozpuszczaniu, brzmi to prawo w ten sposób, że ciała rozpuszczają się niezależnie jedno od drugiego, dopóki każde z nich nie osiągnie swojej koncentracji nasycenia. To samo prawo zachowuje swoją wartość i dla jednoczesnego rozpuszczania się kilku gazów w cieczy. jak również dla całkowitej prężności pary nie mieszających się cieczy.

Prawo to niezależnego rozpuszczania się rzadko jednak znajduje zastosowanie w tak prostej formie. Dla rozpuszczonych soli albo ogólniej elektrolitów należy uwzględnić wzajemny wpływ rozpuszczalności

rozmaitych ciał w tym wypadku, jeśli posiadają one wspólny jon. Ale o tym pomówimy później bardziej szczegółowo.

ROZDZIAŁ IV.

Wyodosabnianie chemiczne.

1. Teorja roztworów.

1. Uwaga wstępna.

Jeśli zamierzone oddzielenie nie da się uskutecznić ani bezpośrednio ani za pomocą fizycznych środków pomocniczych, mamy wtedy wypadek najogólniejszy, który rozwiązujemy w sposób następujący: za pomocą przemiany ciała, które chcemy oddzielić, w inny związek chemiczny osiągamy nowy układ ciał, umożliwiający już mechaniczne oddzielenie. I tutaj, jak poprzednio, dążyć należy do układów: ciało stałe—ciecz, ciało stałe—gaz lub ciecz—gaz.

Aby dokładnie zbadać reakcje, zachodzące przy stosowaniu tego najogólniejszego sposobu oddzielania ciał, musimy poznać teorję roztworów i wogóle stan ciał rozpuszczonych, gdyż większość reakcji odbywa się w roztworach.

Dzięki niedawnemu rozwojowi tej dziedziny chemji ogólnej teorja reakcji analitycznych weszła na zupełnie nowe tory, a raczej dopiero teraz właściwie stała się możliwą z punktu widzenia naukowego; to też w teorji roztworów leży środek ciężkości rozwoju chemji analitycznej.

2. Stan ciał rozpuszczonych.

Już dawniejsi badacze wypowiadali niejednokrotnie pogląd, że w roztworach rozcieńczonych ciała rozpuszczone znajdują się w stanie podobnym do ga-

zowego. Pogląd ten dzięki epokowym pracom van't Hoffa przekształcił się w teorię, konsekwentnie i ściśle naukowo zbudowaną. W pracach dawniejszych badaczy niejednokrotnie podnoszono zgodność praw empirycznych ciał rozpuszczonych i gazów, praw wyrażających zachowanie się tak jednych jak i drugich przy rozpuszczaniu i nasycaniu; zgodność ta jest tak wielką, że materja w obudwu stanach ulega temu samemu prawu z jednakowemi stałemi, tylko że zamiast zwykłego ciśnienia gazu dla ciał rozpuszczonych istnieje *ciśnienie osmotyczne*, czyli ciśnienie, jakie powstaje na powierzchni granicznej pomiędzy roztworem i czystym rozpuszczalnikiem, jeśli na tej powierzchni znajduje się przegroda, która przepuszcza rozpuszczalnik, a nie przepuszcza ciała rozpuszczonego*).

Jak wiadomo, oznaczenia gęstości pary wielu ciał przy znanym ciśnieniu i temperaturze pozwalają wyciągać wnioski o ich stanie. W ten sam sposób badania roztworów doprowadziły do wniosku, że wiele ciał w wodnym roztworze zachowuje się inaczej niż należało by oczekiwać ze względu na wzór, zwykle im przypisywany; zachowują się one tak, jak gdyby posiadały ciężar cząsteczkowy mniejszy od odpowiadającego ich wzorowi. Objaśnienie tego zjawiska sprawiało z początku wiele trudności, dopóki ich nie usunął Arrhenius za pomocą swojej „*Teorji dysocjacji elektrolitycznej*“. Arrhenius zauważył, że wspomniane anomalje zdarzają się tylko w takich ciałach, które zachowują się jako *przewodniki elektrolityczne*; zdołał on też jednocześnie objaśnić zjawiska przewodnictwa elektrolitycznego i odstępstwa wzmiankowanych roztworów od owych prostych praw za po-

*) Szczegóły o tym przedmiocie patrz „Grundriss der allgemeinen Chemie“, str. 12 i nast. i w „Lehrbuch der allg. chemie“, tom I-y, str. 651 i nast., tegoż autora.

mocą przypuszczenia, że ciała zbliżone do soli nie istnieją w roztworach wodnych jako takie, ale rozłożone są mniej lub więcej zupełnie na ich części składowe czyli jony.

Nie możemy tutaj wyłożyć owych licznych potwierdzeń i argumentów, jakie z czasem wzmocniły tę teorię. Będziemy ją tedy uważali za dowiedzioną; zresztą i w naszej książce użyteczność jej w wielu razach dowodnie wykażemy.

3. Jony.

Że sole są to ciała złożone z dwóch części, uważano już dawniej. Berzelius uważał za owe dwie części kwas i zasadę, a raczej bezwodnik kwasu i tlenek metalu; wskutek takiego przypuszczenia napotkał on tę trudność, iż zmuszony był sole chlorowców uważać za inaczej zbudowane, niż sole kwasów tlenowych, kiedy w rzeczywistości jednakowe zachowanie się obudwu tych typów soli ani wymaga ani usprawiedliwia podobnego rozróżniania. Liebig i późniejsi badacze doszli do wniosku, że należy uważać za prawdziwe części składowe soli z jednej strony metal, z drugiej zaś halogen albo resztę kwasu (sól mniej metal); dla tych części składowych wprowadził Faraday nazwę jonów; rozróżniamy jony dodatnie albo katjony (metale i rodniki, zachowujące się jak metale, np. NH_4) i jony ujemne albo anjony (chlorowce i reszty kwasów, jak NO_3 , SO_4 i t. d.)

W wodnych roztworach elektrolitów naogół część jonów jest związana, część zaś — niezwiązana. W solach obojętnych część niezwiązana jest daleko większa i to tym bardziej, im roztwór jest więcej rozcieńczony. Wobec tego własności rozcieńczonych roztworów solnych warunkują się nie tyle własnościami soli rozpuszczonej, czyli własnościami związku jonów,

ile głównie własnościami jej niezwiązanych jonów. Takie przypuszczenie znakomicie upraszcza zagadnienie chemji analitycznej, tyczące się ciał, zbliżonych do soli: zamiast własności analitycznych wszystkich soli dosyć jest oznaczyć własności ich jonów. Przypuśćmy, że mamy 50 anjonów i 50 katjonów, które mogą tworzyć 2500 soli; gdyby sole posiadały swoje własne, indywidualne reakcje, to trzeba by było oznaczyć zachowanie się 2500 ciał. Ponieważ jednak własności soli rozpuszczonych składają się z sumy własności ich jonów, więc wystarcza znajomość $50+50=100$ wypadków, aby zbadać z góry wszystkie możliwe 2500 wypadków. Chemja analityczna korzystała oczywiście już dawno z tego ułatwienia; oddawna np. wiadomo, że reakcje soli miedziowych na miedź są jednakowe, czy badamy siarczan, azotan albo jaką inną dowolną sól miedzi.

Sformułowanie jednak teoretyczne tego zachowania się i jego przyczyny zawdzięczamy teorii dysocjacji.

O ile jasno teoria ta tłumaczy nam tę wielką jednostajność i prostotę w szemacie analitycznym, o tyle łatwo rozwiązuje trudności, jakie spotykamy w pojedynczych wypadkach. Liczne chlorki metalów dają wszystkie bez wyjątku ze srebrem reakcję na chlor, inne jednak związki chloru, np. chloran potasu, sole kwasu chlorooctowego, chloroform, reakcji tej nie dają. Co do chloroformu rzecz tłumaczy się łatwo: nie jest on solą i dlatego nie posiada reakcji jonowej. Że zaś chloran potasu lub sole kwasu chlorooctowego nie reagują na chlor, chociaż są solami i zawierają chlor, wynika stąd, że nie posiadają jonów chloru. Chloran potasu składa się z jonów K i ClO_3 , to też sól ta ma reakcje jonu K i jonu ClO_3 , innych zaś reakcji oczekiwać nie należy. Zawsze więc, kiedy ciało staje się częścią składową jonu złożonego, traci ono swoje zwykle reakcje; zamiast nich natomiast

powstają reakcje nowe, cechujące powstały złożony jon.

Nie możemy tu szczegółowo wykladać, w jaki sposób poznać, że dane ciało jest rozłożone na jony, ani też, jak oznaczyć stopień dysocjacji (rozkładu) ciała na jony. Tyle tylko powiemy, że dysocjacja i przewodnictwo elektrolityczne idą z sobą ręką w rękę równolegle i że z wartości przewodnictwa można przy pewnych założeniach wnioskować o wielkości dysocjacji. Oprócz tego sposobu posiadamy jeszcze wiele innych; wszystkie one dają wyniki zgodne z otrzymanymi na zasadzie przewodnictwa elektrolitycznego.

Inne zagadnienie, dotyczące się tego, jakie też jony posiada dana sól, nie zawsze daje się łatwo rozwiązać. Przez dłuższy czas np. uważano chlorek potasu i platyny za taki sam związek chloru, co i chlorki metalów, tymczasem wiemy obecnie, że jony jego są $2 K$ i $Pt Cl_6$, czyli że związek ten jest solą potasową kwasu chloroplatynowego. Zgodnie z tym nie daje ten związek z azotanem srebra chlorku srebrowego, ale żółty jak skóra osad chloroplatynianu srebra $Ag_2 Pt Cl_6$. Zwyczajnie daje się to zagadnienie rozstrzygnąć na drodze chemicznej, spostrzegając mianowicie, jakie grupy zamieniają sobą jony innych soli. Próbę niezależną mamy w elektrolizie soli, kiedy kationy wędrują w kierunku prądu dodatniego, aniony zaś w kierunku przeciwnym. Hittorf np. spostrzegł, że przy elektrolizie chloroplatynianu sodu wędruje ku anodzie platyna z chlorem, ku katodzie zaś — sól.

Równoległość tych dwóch własności ciał, przewodnictwa elektrycznego i zdolności do reakcji chemicznych jest jednym z najważniejszych środków pomocniczych przy oznaczaniu dysocjacji (rozkładu na jony). Obie te własności idą tak ściśle ręką w rękę, że Hittorf znalazł określenie: *elektrolity są to sole* t. j. związki o dwóch częściach składowych, zdolne do

natychmiastowej wymiany swoich składników na inne. Ponieważ w praktyce analitycznej najważniejszymi są reakcje, zachodzące możliwie jaknajszybciej, więc wszystkie prawie, tu rozpatrywane, są właściwie reakcjami jonów.

4. Rodzaje jonów.

Ze względu na to, że sole są to ciała o dwóch częściach składowych, dzielą się jony przede wszystkim na dwie klasy, które za Faraday'em nazywamy *katjonami* i *anjonami*. Pierwsze wędrują, przy przepuszczaniu elektryczności przez elektrolity t. j. przez ciała zawierające jony, w kierunku prądu dodatniego; przypuszczamy wobec tego, że posiadają one dodatni ładunek elektryczny, który według prawa Faradaya jest jednakowo wielki dla ilości równoważnych różnych jonów. Anjony wędrują w kierunku odwrotnym, posiadają przeto ładunek ujemny, którego wielkość jest również jednakowa dla ilości równoważnych rozmaitych anjonów. Nazywamy także równoważnymi takie ilości przeciwnych jonów, które łącząc się tworzą związek obojętny, (nie posiadający ładunku elektrycznego, przyp. tłum.); ilości te posiadają jednakowe co do wielkości ładunki elektryczne, ale ze znakiem przeciwnym. W każdej bowiem obojętnej cieczy suma wszystkich dodatnich ładunków elektrycznych musi być równą sumie ładunków ujemnych.

Ponieważ jony zachowują się w roztworach jak samoistne ciała, można zatem określić ich ciężary cząsteczkowe. Z określeń tych okazało się, że należy rozróżniać jony jedno i dwuwartościowe, co jest w zupełnej zgodzie z wnioskami, otrzymanymi przy określaniu ciężarów cząsteczkowych związków niedysocjowanych. Jonami np. siarczanu miedzi K_2SO_4 są $2K$ i SO_4 ; zgodnie z powyższymi uwagami w roz-

tworze tej soli, obojętnym pod względem elektrycznym i chemicznym, jon SO_4 musi mieć dwa razy większy ładunek elektryczny niż jon K . Ze wzoru $BaCl_2$ wynika również, że jon Ba jest dwuwartościowym w porównaniu z jonem chloru.

Oto najważniejsze jony:

A. *Katjony:*

- a) jednowartościowe: H (w kwasach), K , Na , Li , Cs , Rb , Tl , Ag , NH_4 , NH_3R do NR_4 (R — rodnik organiczny), Cu (w solach miedziawych), Hg (w solach rtęciawych) i t. d.
- b) dwuwartościowe: Ca , Sr , Ba , Mg , Fe (w solach żelazawych), Cu (w solach miedziowych), Pb , Hg (w solach rtęciowych), Co , Ni , Zn , Cd i t. d.
- c) trójwartościowe: Al , Bi , Sb , Fe (w solach żelazowych) i większość rzadkich metalów ziemistych.
- d) czterowartościowe: Sn (wątpliwe), Zr .
- e) pięciowartościowe: istnienie ich nie zupełnie jest jeszcze dowiedzione.

B. *Anjony:*

- a) jednowartościowe: OH (w zasadach), H , Cl , Br , J , NO_3 , ClO_3 , ClO_4 , MnO_4 (w nadmanganianach), jak również anjony wszystkich innych kwasów jednozasadowych (kwas bez jednego atomu wodoru).
- b) dwuwartościowe: S , Se , Te (?), SO_4 , SeO_4 , MnO_4 (w manganianach) i jony wszystkich kwasów dwuzasadowych.
- c — f) trój- do sześciowartościowych anjonów.

aniony kwasów trój- do sześćozasadowych. Nie znamy anjonów więcej niż dwuwartościowych, składających się z jednego pierwiastku.

Gdzie w dalszym ciągu okaże się pożytecznym albo potrzebnym oznaczać jony jako takie, będą dawał do symbolu katjonu punkt, a do anjonu kreskę; w ten sposób $K\cdot$ jest jonem potasu. np. w wodnym roztworze chlorku potasu; znajdujący się w tym samym roztworze jon chloru oznaczać będziemy przez $Cl\cdot$. Jony wielowartościowe będą posiadały tyleż punktów albo kresek, ile posiadają jednostek wartościowości albo ładunków elektrycznych.

5. Niektóre uwagi.

Zbadanie reakcji analitycznych wymaga kilku ogólnych uwag, tyjących się stopnia dysocjacji najważniejszych związków. Oto te uwagi:

Nieelektrolitami są związki organiczne, oprócz typowych kwasów, zasad i soli, następnie roztwory wszystkich ciał w rozpuszczalnikach takich jak benzol, siarek węgla, eter i t. p. Roztwory alkoholowe stanowią przejście do elektrolitów, gdyż sole dysocjują w alkoholu, ale w bardzo nieznacznym stopniu. Nie należy jednak uważać inne wyżej wymienione ciała i roztwory za absolutnie nierozłożone, absolutnych bowiem nieprzewodników niema, granicę zaś między przewodnikami i nieprzewodnikami, podobnie jak we wszystkich innych analogicznych wypadkach, zakreślamy wtedy, kiedy posiadane środki pomocnicze odmawiają już posłuszeństwa przy mierzeniu i spostrzeganiu.

Elektrolitami są sole w wodnych roztworach, przytym należy zauważyć, że pod nazwą soli rozu-

miemy także i kwasy i zasady; kwasy — jako sole wodoru, zasady — jako sole wodorotlenku. Roztwory soli w alkoholach są też dysocjowane, ale w znacznie mniejszym stopniu; dysocjacja jest największa w alkoholu metylowym i dla jednego i tego samego ciała zmniejsza się wraz ze zwiększaniem się ciężaru cząsteczkowego alkoholu.

Z soli najwięcej rozłożone są sole obojętne; roztwory wodne średniej koncentracji zawierają zwykle przeszło połowę soli w postaci swobodnych jonów. Wśród różnych soli istnieją takie różnice, że sole o jonach jednowartościowych, jak KCl , $AgNO_3$, NH_4Br , są najwięcej rozłożone, sole zaś o jonach wielowartościowych — znacznie mniej. Zresztą rodzaj metalu i reszty kwasu bardzo mało wpływa na stopień dysocjacji soli. Podamy tu jednak kilka wyjątków: związki chlorowców z rtęcią są bardzo mało rozłożone, trochę więcej połączenia ich z kadmem, związki zaś z cynkiem stanowią przejście do wszystkich innych soli, przytym znowu związki jodu są najmniej dysocjowane, związki zaś chloru — najwięcej.

Znacznie więcej różnaitości znajdujemy w kwasach i zasadach. Stopień dysocjacji odpowiada w nich temu, co nieokreślenie nazywają *mocą*: najmocniejsze kwasy i zasady są najbardziej rozłożone.

Kwasy mocne, których dysocjacja jest tego samego porządku co i dysocjacja soli obojętnych, są następujące: kwasy chlorowcowodorne (oprócz kwasu fluorowodorowego, który jest umiarkowanie dysocjowany), kwas azotowy, chlorowy, nadchlorowy, siarczany i kwasy politionowe.

Kwasy średnio-mocne: kwas fosforowy, siarkawy, octowy; dysocjacja ich w zwykłych warunkach nie przenosi 10%.

Kwasy słabe o dysocjacji niżej 10%: kwas węglowy, siarkowodór, kwas pruski, kwas krzemowy.

borowy. Dysocjacja tych ostatnich ledwo daje się wymierzyć.

Zasadami mocnymi są wodziany metalów i ziem alkalicznych, jak również wodzian talu i organiczne związki amonowe. Wszystkie te ciała są w tym samym prawie stopniu rozłożone, co i sole obojętne.

Zasady średnio-mocne: amoniak, zasady aminowe szeregu tłuszczowego, tlenek srebra i magnezja.

Zasady słabe: wodziany dwu- i trójwartościowych metalów, oprócz wyżej wymienionych, zasady aminowe szeregu aromatycznego (gdy azot jest połączony z pierścieniem aromatycznym), jak również większość alkaloidów.

Bliższe dane, o ile będą potrzebne, znajdzie czytelnik w części specjalnej. Bardzo ważną jest rzeczą zapamiętać sobie dobrze podane tu wielkie grupy, gdyż zrozumienie reakcji analitycznych przeważnie bezpośrednio zależy od znajomości własności ciał wyżej wymienionych t. j. od znajomości ich stopnia dysocjacji.

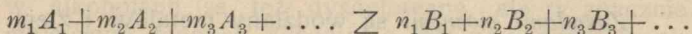
§ 2. O równowagach chemicznych.

6. Prawo działania mas.

Rozróżniamy dwa rodzaje równowagi chemicznej: równowagę jednorodną i niejednorodną. Równowaga jednorodna możliwa jest tylko w układach, nie zawierających zupełnie powierzchni nieciągłej, a więc w gazach i cieczach jednorodnych. Ciała stałe jednorodne w zasadzie nie powinny być wykluczane, zwykle jednak w rachubę nie wchodzi.

Prawo o równowadze jednorodnej może być sformułowane w sposób następujący. Niech będzie

odwracalna reakcja chemiczna, odpowiadająca ogólnemu równaniu chemicznemu:



w którym znak \rightleftharpoons wyraża, że reakcja może nastąpić w jednym i w drugim kierunku; jeśli oznaczyć za pomocą $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots$ i $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots$ koncentracje ciał A_1, A_2, A_3, \dots i B_1, B_2, B_3, \dots i jeśli m_1, m_2, m_3, \dots i n_1, n_2, n_3, \dots oznaczają liczbę cząsteczek, biorących udział w reakcji, to ma miejsce takie równanie:

$$\alpha_1^{m_1} \alpha_2^{m_2} \alpha_3^{m_3} \dots = k \beta_1^{n_1} \beta_2^{n_2} \beta_3^{n_3} \dots$$

w którym k jest współczynnikiem zależnym od rodzaju ciała i od temperatury.

Prawo to ma charakter bardzo ogólny. Jeśli za koncentrację uważać ilość każdego z osobna ciała, podzieloną przez ogólną objętość, prawo to należy uważać za prawo graniczne (Grenzgesetz), mające wartość tylko dla roztworów rozcieńczonych. Przez odpowiednie określenie koncentracji możnaby prawo to uogólnić dla wszystkich roztworów, określenie takie nie jest jednak znane dla roztworów stężonych. Dla nas wystarczy zupełnie to proste określenie, jakie wyżej podaliśmy.

Za ciała biorące udział w reakcji należy uważać te wszystkie, które wymieniają swe składniki i zmieniają swoją koncentrację. Zdarzają się wypadki, w których tylko pierwszy z tych warunków jest wypełniony. Ma to szczególnie wtedy miejsce, kiedy reakcja zachodzi w roztworze i rozpuszczalnik bierze w niej udział; w tym wypadku mnożnik α_m albo β_n , odpowiadający rozpuszczalnikowi, pozostaje stałym, a zatem można go połączyć ze współczynnikiem k .

Jeśli w reakcji biorą udział jony, to należy je uważać za ciała niezależne. Nie należy wobec tego przedstawiać w równaniach ciała elektrolitycznie roz-

łożone za pomocą wzorów zwykłych, ale należy je pisać z uwzględnieniem stanu dysocjacji. Chlorku potasu np. w bardzo rozcieńczonym roztworze, w którym sól ta jest zupełnie rozłożona, nie należałoby pisać jako KCl , ale jako K^+ i Cl^- . (Punkt i kreska dodane do liter oznaczają jony: punkt—katjony, kreska zaś—anjony). Ten właśnie sposób formułowania równań chemicznych znajdzie czytelnik w niżej przytoczonych przykładach.

Sformułowane matematycznie prawo powyższe jest tylko uogólnieniem prawa działania mas, odkrytego więcej niż 100 lat temu po raz pierwszy przez Wenzla, które polega na tym, że działanie chemiczne każdego ciała znajduje się w stosunku prostym do jego masy czynnej albo do jego koncentracji. Obecnie można prawo to uważać za ogólne, gdyż w ostatnich latach zwłaszcza zyskało ono rozmaite i wielostronne potwierdzenia. Kilka pozornych wyjątków dało się zupełnie usunąć za pomocą teorii dysocjacji i wynikającego z niej postulatu uważania jonów za samostne jednostki chemiczne. Dzięki temu i pod tym względem teoria dysocjacji elektrolitycznej umożliwiła zapełnienie tak ważnej luki w budowie chemii teoretycznej.

Jedynе ograniczenie, krępujące swobodę jonów, polega na tym, że jony dodatnie i ujemne zawsze i wszędzie znajdować się muszą w ilościach równoważnych:

Nie mamy jednak potrzeby osobno wyrażać to ograniczenie we wzorach; spełnia tę rolę równanie, wyznaczające zależność wzajemną koncentracji rozmaitych jonów, koncentracji, które zastąpić można już zwykle zgóry za pomocą ich współczynników.

7. Zastosowania.

Jednym z najważniejszych zastosowań teorii równowagi, jednorodnej jest zbadanie z tego stano-

wiska stanu rozpuszczonych elektrolitów. W roztworach takich następuje równowaga pomiędzy jonami elektrolitu i częścią jego nierozłożoną, równowaga, wyrażona za pomocą wzoru wyżej podanego; dzięki niezależnemu mierzeniu stanu tego można było wypróbować na wielką skalę i stwierdzić prawdziwość tego wzoru.

Weźmy przykład najprostszy. Mamy elektrolit podwójny C , rozkładający się na jony A i B ; jeśli koncentracje tych trzech składników w roztworze nazwiemy c , a i b , to mamy prosty wzór

$$a \cdot b = k c$$

Wiemy dalej, że w danym najprostszym wypadku obadwa jony powstają w ilościach równoważnych, czyli $a = b$. Oznaczmy również ogólną masę elektrolitu przez 1 , a masę rozłożoną przez α , to

$$a = b = \frac{\alpha}{v} \quad \text{i} \quad c = \frac{1 - \alpha}{v},$$

gdzie v jest objętością takiej ilości roztworu, w której znajduje się jednostka masy elektrolitu (ciężar cząsteczkowy w gramach). Po odpowiednim podstawieniu otrzymamy:

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = k v$$

Równanie to przedstawia stan dysocjacji elektrolitu w zależności od rozcieńczenia.

Ze wzoru wynika, że α jest tym większe, im większe jest rozcieńczenie v ; przy rozcieńczeniu nieskończenie wielkim $1 - \alpha = 0$, $\alpha = 1$ t. j. elektrolit jest zupełnie rozłożony. Naodwrot, w miarę zmniejszania się v do zera, i α zdąża do zera, czyli przy maksymalnej koncentracji dysocjacja równa się minimum. Pozatym stan dysocjacji przy stałym rozcieńczeniu v zależy od wartości stałej k . Dla soli obojętnych jest

ona bardzo duża, dla kwasów zaś bardzo rozmaita: dla mocnych—duża, dla słabych—mała.

Różnice w stopniu dysocjacji rozmaitych kwasów zacierają się tym szybciej, im bardziej rozcieńczone są ich roztwory, co wynika już chociażby stąd, że nieskończone rozcieńczone roztwory wszystkich kwasów są rozłożone w jednakowym stopniu, gdyż całkowicie. To samo stosuje się i do zasad, które też odznaczają się znacznymi bardzo różnicami w stałych k .

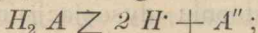
8. Dysocjacja wielokrotna.

Nie należy jednak zapatrywać się na jony soli, jako na połączenia bezwarunkowo trwałe; przeciwnie, i one mogą podlegać w najrozmaitszy sposób zwyczajnej hydrolizie albo dysocjacji elektrolitycznej. Jony np. metalo-amoniaku są zwykle mniej lub więcej rozłożone na jony metalu i swobodny amoniak, złożony jon cyanku potasu i srebra $Ag(CN)_2$ jest elektrolitycznie rozłożony na Ag^+ i $2CN^-$ i t. d. Prawa, według których dysocjacje te zachodzą, są zupełnie te same, jakie podaliśmy wyżej dla wypadku ogólnego; nie będziemy ich tu zatem powtarzali. Pamiętać atoli trzeba zawsze o możliwości takiego rodzaju dysocjacji, szczególnie jeśli idzie o zupełnie dokładne zrozumienie wzajemnego, złożonego często, oddziaływania stanów równowagi w reakcjach analitycznych.

9. Dysocjacja stopniowa.

Przy dysocjacji elektrolitów, składających się z jonów o niejednakowej wartościowości, np. kwasów

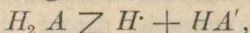
dwuzasadowych $H_2 A$, można byłoby przypuszczać, że rozkład następuje według schematu



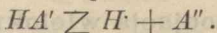
a zatem równanie równowagi byłoby:

$$a b^2 = k c.$$

Doświadczenie jednak wykazuje, że rzecz się ma inaczej. Kwasy dwuzasadowe rozkładają się najprawdopodobniej według schematu



pozostały zaś jon jednowartościowy HA' może znowu dysocjować w taki sposób:



Dodamy, że stała dysocjacji tej drugiej reakcji jest zawsze znacznie mniejsza od stałej reakcji pierwszej.

Stąd wynika, że rozmaite atomy wodoru kwasów wielozasadowych rozmaicie się zachowują pod względem mocy kwasu; pierwszy atom wodoru zachowuje się tak, jakby był jonem najmocniejszego kwasu; następne zaś atomy — tak, jak gdyby były jonami kwasów coraz to słabszych.

10. Kilka elektrolitów.

To samo wvżej przytoczone równanie równowagi stosuje się także do wzajemnego oddziaływania kilku elektrolitów, znajdujących się jednocześnie w roztworze; zbadajmy kilka ważnych przykładów z tej kategorii.

Dwie sole obojętne zwykle zupełnie na siebie nie oddziałują. Ponieważ bowiem sole te, jak również sole, które mogą z nich powstać dzięki wymianie składników, są zawsze rozłożone w znacznym stopniu, więc jony pozostają przeważnie w tym stanie, w jakim były przed zmieszaniem tych ciał

w jednym rozpuszczalniku. Roztwór np. chlorku potasu zawiera prawie wyłącznie jony K' i Cl' , roztwór azotanu sodu—jony Na' i NO'_3 , to też stan tych jonów nie zmienia się, jeśli zmieszać oba roztwory. Roztwór ten musi być nadto identyczny z roztworem utworzonym z odpowiednich ilości chlorku sodowego i azotanu potasowego, gdyż ostatni ten roztwór zawiera też same jony swobodne, co i roztwór pierwszy.

Oddziaływanie wzajemne zachodzi tylko wtedy, jeśli z tych jonów może się wytworzyć jedno ciało (albo kilka), które w danych warunkach jest albo mało albo praktycznie wcale nierozłożone. Wtedy odpowiednia stała k ma małą wartość; wobec tego w równaniu

$$a b = k c$$

koncentracje jonów (a i b) muszą się także bardzo zmniejszyć, c —zaś, koncentracja części niedysocjowanej, wzrasta odpowiednio według równania powyższego. Stosując inny wzór

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = k v$$

(gdzie α —współczynnik dysocjacji), wnosimy, że przy danej v i małym k , musi być także nieznaczny stan dysocjacji— α .

Reakcja więc tu zachodząca polega na tym, że jony, których elektrolit ma niewielką stałą k , znikają mniej lub więcej zupełnie, z ich połączenia bowiem powstaje związek nierozłożony.

Najbardziej charakterystycznym przykładem z tej dziedziny jest reakcja zobojętnienia kwasu i zasady. Kwas zawiera po za anjonem wodór H , zasada — po za katjonem wodorotlen OH ; połączenie obudwu tych jonów—woda—jest nadzwyczaj słabo rozłożona, to też musi powstawać, kiedy te jony spotykają się w cieczy. Stąd przy zmieszaniu roztworów kwasów i zasad następuje znaczna reakcja: jony wodoru i wodorotlenu łączą się, tworząc wodę, w roztworze

zaś pozostają obadwa jony — składniki odpowiedniej soli.

Podobne zjawiska zachodzą przy dodawaniu kwasu mocnego do soli słabego kwasu. Jakiś już wspomnieli, wszystkie sole obojętne są prawie jednakowo rozłożone niezależnie od mocy odpowiedniego kwasu. Dlatego też roztwór soli słabego kwasu zawiera tylko przeważnie jony swobodne; jeśli dodać do takiego roztworu mocnego kwasu, który jest również prawie zupełnie rozłożony, wtedy spotykają się anjony soli z jonami wodoru kwasu i łączą się, tworząc przeważnie nierozłożony kwas, gdyż, jakżeśmy przypuścili, odpowiedni kwas jest słaby, t. j. rozłożony w roztworze swoim w stopniu nieznacznym. Oprócz tego powstaje w roztworze po za katjonem soli anjon dodanego kwasu t. j. sól powstała z kwasu mocnego przez „uwolnienie“ kwasu słabego. Bodźcem więc do reakcji tej nie jest, jak dotychczas mniemano, „przyciąganie“ kwasu mocniejszego do metalu, ale skłonność jonów kwasu słabego do przejścia w stan nierozłożony.

Reakcja ta nie jest jednak tak zupełną, jak powstawanie wody przy zobojętnianiu, gdyż nawet słabe kwasy są zawsze więcej rozłożone, niż woda; „uwolnienie“ kwasu zatem jest tym mniej zupełne, im silniej kwas jest dysocjowany. Jeśli ten ostatni jest w tym samym stopniu rozłożony, co kwas dodany, to oczywiście żadna reakcja nastąpić nie może.

Zupełnie to samo stosuje się do działania mocnej zasady na sól zasady słabej i t. d. Co zachodzi, jeśli jedno z ciał trudno się rozpuszcza i strąca się w postaci ciała stałego — rozpatrzmy później.

11. Kwasy i sole o jednym jonie wspólnym.

Nie wiadomo o tym dawniej, że w pewnym wypadku następuje dość znaczna reakcja, mianowicie

wtedy, kiedy w roztworze spotykają się sole i kwasy o wspólnym anionie, lub ogólniej dwa elektrolity o jednym jonie wspólnym.

Jeśli oba elektrolity rozłożone są w stopniu jednakowym, to reakcji niema; następuje ona jednak, jeśli słabo dysocjowany elektrolit, np. słaby kwas, spotyka się w roztworze z elektrolitem, rozłożonym w bardzo znacznym stopniu, o jednym jonie wspólnym, a więc z solą tego kwasu. Reakcja ta polega stale na mniejszym lub większym osłabieniu dysocjacji elektrolitu słabego. Stąd wniosek: średnio-mocne albo słabe kwasy reagują w obecności swych soli obojętnych znacznie słabiej, aniżeli w stanie czystym przy tej samej koncentracji i tym samym mianie kwasu.

Aby powyższą reakcję zrozumieć, przypomnijmy sobie, że stan równowagi częściowo dysocjowanego kwasu wyraża równanie:

$$a b = k c,$$

w którym a jest koncentracją anjonu, b — katjonu, a więc w naszym wypadku wodoru, c — zaś części nierozłożonej, która w kwasach słabych jest znaczną w porównaniu z a i b . Jeśli przeto dodamy soli obojętnej tego samego kwasu, a więc zawierającej ten sam anjon, to a znacznie się zwiększy; b zaś musi prawie w tym samym stopniu się zmniejszyć; c bowiem może się tylko nieznacznie zwiększyć, ponieważ większa część kwasu znajduje się już w stanie nierozłożonym. Ilość więc jonów wodoru znacznie się zmniejsza. Wiadomo następnie, że reakcje charakterystyczne kwasów zależą właśnie od koncentracji jonów wodoru; przez dodanie zatem soli obojętnej działanie kwasu zostaje tym bardziej sparaliżowane, im więcej jej dodano i im dany kwas już sam przez się jest słabszy (co wynika również z powyższego rozumowania).

Ze zjawiskami podobnymi spotykamy się bardzo często przy analizie, szczególnie w wypadkach, gdzie wymagany jest kwaśne oddziaływanie przy możliwie słabym działaniu kwasu. W takich razach (np. przy strącaniu cynku siarkowodorem) dodajemy zwykle do roztworu, zawierającego mocny kwas, np. solny, octanu sodu w nadmiarze. Osiągamy w ten sposób nie tylko tę dogodność, że zgodnie ze str. 62 zamiast rozłożonego w znacznym stopniu kwasu solnego otrzymujemy w roztworze mało rozłożony kwas octowy, ale i to, że dysocjacja samego kwasu octowego znacznie się zmniejsza dzięki obecności octanu sodu; dodanie więc tej soli ma taki skutek, że otrzymujemy ciecz, zachowującą się prawie obojętnie, a jednak posiadającą kwaśne oddziaływanie; ciecz ta zachowuje i nadal ten swój prawie obojętny charakter, gdyż nic tu nie znaczy kwas swobodny ciągle się wskutek reakcji uwalniający (pozostajemy przy przykładzie rozkładu soli cynkowej za pomocą siarkowodoru). Kwas ten bowiem natychmiast ulega powyższym przemianom, koncentracja zaś niewielu swobodnych jonów wodoru zwiększa się stosunkowo bardzo mało.

Podobnie się rzecz ma przy spotkaniu się w roztworze słabej zasady z jedną z jej soli obojętnych. Do tej samej kategorii należy także reakcja między kwasem mocnym i słabym (względnie zasadą mocną i słabą); dysocjacja połączenia słabszego zawsze się w tych wypadkach zmniejsza. Te ostatnie reakcje dla analizy są mniej ważne.

12. Hydroliza.

Woda jest ciałem nadzwyczaj słabo rozłożonym, nowsze jednak badania wykazały, że jest ona rzeczywiście w stałym stopniu rozłożoną na jony wodoru i wo-

dorotlenu, i pozwoliły nawet stopień ten oznaczyć. Okazało się, że w okrągłym dziesiątku milionów litrów wody znajduje się jeden gramowy równoważnik jej jonów. (Równoważnikiem gramowym danego ciała nazywamy ilość gramów, równą jego równoważnikowi chemicznemu/Przyp. tłum.).

Dzięki tej okoliczności, reakcja zobojętnienia, o której mówiliśmy na str. 61, nie jest zupełną, pozostaje bowiem tyle swobodnych jonów wodoru i wodorotlenu, ile ich jest zwykle w wodzie. Pozostałość ta jest zresztą, jak widzimy, nadzwyczaj mała, to też zwykle nie bierze się jej pod uwagę. W pewnych jednak okolicznościach mała ta ilość może wywierać działanie, dające się już ocenić; następuje to wtedy, kiedy albo kwas albo zasada, albo obiedwie ciecze są rozłożone w stopniu bardzo nieznacznym, t. j. są bardzo słabe.

Obecność jonów wodoru w roztworze soli obojętnej ma zgodnie z prawami równowagi chemicznej ten skutek, że obok wolnych anjonów soli powstaje odpowiednia ilość nierozłożonych cząsteczek kwasu) według wielokrotnie przez nas używanego wzoru:

$$ab = kc.$$

Jeśli tedy k , jak w kwasach mocnych, jest bardzo duże, to wobec nieznaczej koncentracji jonów wodoru (b), c jest bardzo małe. Jeśli jednak k się zmniejsza, to w tym samym stopniu wzrasta c , t. j. koncentracja niedysocjowanej części kwasu; kiedy k wreszcie staje się wielkością tego samego rzędu, co stała dysocjacji wody, to c daje się już wymierzyć: w roztworze soli obojętnej takiego kwasu można poznać obecność kwasu w stanie nierozłożonym. Jako przykład przytoczymy cyjanek potasu: cyjanowodór cechuje bardzo mała stała dysocjacji, wobec tego roztwór wodny cyjanku potasu zawiera ocenialną ilość

nierozłożonego cyjanowodoru, którego obecność poznać można po zapachu.

Inną własnością, charakterystyczną dla roztworów takich soli, jest ich oddziaływanie alkaliczne. To ostatnie uwarunkowane jest przez obecność jonów wodorotlenu, która staje się dopiero widoczną wtedy, kiedy koncentracja tych jonów dojdzie do pewnej określonej wielkości, zależnej od stopnia czułości odczynnika (barwnika lub czegoś podobnego). Widzieliśmy jednak, że w roztworach soli kwasów słabych powstaje pewna ilość nierozłożonego kwasu, który w ten sposób odbiera oczywiście pewną ilość wodoru wodzie samej. Ponieważ w wodzie—związku o stałej koncentracji—iloczyn koncentracji jonów wodorotlenu i wodoru musi być według prawa o równowadze wielkością stałą, więc w miarę zmniejszania się koncentracji jonów wodoru do $\frac{1}{n}$ - tej części, wzrasta

w tym samym stosunku koncentracja jonów wodorotlenu i przy n bardzo dużym daje się wymierzyć.

Zupełnie te same uwagi można zastosować i do soli zasad słabych; roztwory ich mają oddziaływanie kwaśne i zawierają nierozłożone zasady.

Jeśli słabemi są i kwas i zasada, to opisane reakcje potęgują jedna drugą w ten sposób, że powstają znaczne ilości nierozłożonego kwasu i zasady, ilość jednak znajdujących się w nadmiarze jonów wodorotlenu i wodoru znacznie się zmniejsza, gdyż kationy zasady zużytkowują pierwsze, anjony kwasu—drugie.

13. Równowaga niejednorodna. Prawo stałego rozkładu.

Jeśli układ, znajdujący się w równowadze, podzielony jest na kilka części powierzchniami bez cią-

głości, to stosuje się doń prawo następujące: w dwóch sąsiednich dziedzinach albo fazach koncentracje każdego ciała, znajdującego się w obu dziedzinach, pozostają do siebie w stałym stosunku. Oznaczmy koncentrację ciała A w pierwszej dziedzinie przez α' , w drugiej przez α'' ; wtedy

$$\alpha' = k\alpha'',$$

gdzie k jest współczynnikiem, zależnym od rodzaju ciała i temperatury.

Równania takie dają się zastosować do każdego danego ciała; i tutaj trzeba jednak zauważyć, że jony zachowują się jak ciała niezależne. Należy także brać za ciała różne rozmaite odmiany jednego i tego samego związku.

Prawo powyższe daje się jednak stosować z takim samym ograniczeniem, jak i prawo poprzednie, mianowicie tylko do roztworów rozcieńczonych albo gazów; funkcja koncentracji dla roztworów stężonych jest nieznaną.

Szczególne wypadki tego prawa podaliśmy już wyżej. Prawo pochłaniania, tyżące się gazów, jest jednym z nich, co zresztą odrazu widać z porównania obu wzorów. Należy tu także prawo o rozpuszczalności ciał stałych w cieczach, jak również prawo o prężności pary. W obu tych wypadkach w jednej z dwóch faz stan ciała pozostaje ten sam, ciało stałe w zetknięciu z roztworem jego i ciecz w zetknięciu z jej parą zmieniają co prawda swą masę, ale nie zmieniają swoich własności, a więc także tego, co nazywamy koncentracją. Dlatego też jeden z obu czynników α' albo α'' w równaniu pozostaje stałym; stąd musi pozostać stałym i czynnik drugi: oznacza to jednym słowem, że każde ciało cechuje określona rozpuszczalność i określona prężność pary, zależne od rodzaju ciała i temperatury, ale nie od ilości lub objętości.

Ta sama okoliczność często zachodzi i w wypadku równowagi jednorodnej. Odróżniamy zatem *stany koncentracji stałej* od *stanów koncentracji zmiennej*. Stałą koncentrację posiadają wszystkie ciała stałe, z cieczy zaś tylko jednorodne, a nie mieszaniny. Koncentracja zaś zmienna jest właściwą gazom i ciałom rozpuszczonym. Jako ciała o przybliżenie stałej koncentracji można uważać także i te składniki mieszanin ciekłych albo gazowych, które w porównaniu z innymi ciałami znajdują się w ilościach bardzo znacznych; na skutek reakcji zmienia się co prawda ich koncentracja, ale w tym mniejszym stopniu, im bardziej ilość ich przewyższa ilość ciał innych. Stąd w wielu wypadkach można te mieszaniny uważać za ciała jednorodne.

Oba te proste prawa, działania mas i stałego rozkładu, pozwalają w zasadzie zbadać całą różnorodność zjawisk, tyjących się chemicznych (jak również i fizycznych) stanów równowagi. W dalszym ciągu książki niniejszej wielokrotnie znajdziemy sposobność abstrakcyjny wykład ogólny tych praw zobrazować za pomocą zbadania wypadków poszczególnych.

§ 2. Przebieg reakcji chemicznych.

14. Szybkość reakcji.

Po za znajomością prawa o stanach równowagi chemicznej niezbędną jest dla analityka znajomość przebiegu reakcji chemicznych. Chociaż bowiem przeważna ilość reakcji chemicznych w analizie, to reakcje pomiędzy jonami, trwające nieocenialnie krótko, zdarzają się jednak reakcje, które do tej kategorii nie należą i których zbadanie polega właśnie na znajomości ich przebiegu.

Szybkość reakcji daje się oznaczyć za pomocą wzoru podobnego do wzoru dla równowagi chemicznej, gdyż stan równowagi można istotnie określić jako taki, w którym szybkość reakcji odwrotnych względem siebie stają się jednakową. Innymi słowy, szybkość reakcji jest w stosunku prostym do koncentracji każdego ciała, biorącego udział w reakcji, przytym, jeśli bierze udział kilka cząsteczek ciała, to koncentrację jego należy podnieść do odpowiedniej potęgi. Przez szybkość zaś reakcji należy rozumieć stosunek przeobrażonej ilości ciała do ubiegłego czasu. Ilości ciała oznacza się jak zawsze nie w miarach absolutnych, ale według miary cząsteczkowej.

Różne wypadki przebiegu reakcji (zależnie od liczby ciał reagujących i od stosunku pierwotnych ich ilości) mają tę wspólną cechę, że na początku szybkość jest największą, poczem stale się zmniejsza. Wszystkie one dają ten rezultat teoretyczny, że reakcja staje się zupełną dopiero w czasie nieskończenie długim. Przy zastosowaniach praktycznych można przyjąć, że po przeciągu czasu dziesięć razy większym, od przeciągu potrzebnego dla przebiegu połowy reakcji, pozostała ilość nie daje się już wymierzyć.

15. Wpływ temperatury.

Temperatura w nadzwyczaj znacznym stopniu wpływa na szybkość reakcji chemicznych; w wypadkach dotychczas spotykanych szybkość ta podwaja się już przy podniesieniu temperatury o kilka stopni. We wszystkich więc wypadkach powolnego przebiegu reakcji można go znacznie przyśpieszyć, podwyższając temperaturę.

16. Kataliza.

Osobliwy wpływ na szybkość reakcji wywierają w niektórych razach pewne ciała, chociaż na pozór w reakcji udziału nie biorą; działanie takich ciał nazywamy katalitycznym, ciała zaś same katalizatorami. Po za katalizatorami specyficznymi, skutecznymi przy pewnych reakcjach (np. sole żelaza przy reakcjach utleniania i odtleniania) istnieją katalizatory ogólne—kwasy. Można twierdzić ogólnie, że wszystkie reakcje o wolnym przebiegu zostają przyspieszone w obecności kwasów (o ile tylko te ostatnie nie tworzą z ciałami reagującymi jakichkolwiek związków chemicznych). Działanie kwasu pozostaje przytym w stosunku prostym do *mocy* tego kwasu, ściślej mówiąc, w stosunku prostym do koncentracji wolnych jonów wodoru w cieczy. Przejście np. kwasów piro- i metafosforowego w ortofosforowy w roztworze wodnym zostaje znacznie przyspieszonym dzięki obecności kwasu azotowego lub solnego, obecność zaś kwasu octowego pozostaje prawie bez żadnego wpływu.

17. Układy niejednorodne.

Uwagi powyższe stosowały się tylko do układów jednorodnych. W niejednorodnych szybkość reakcji zależy prócz tego jeszcze od wielkości powierzchni zetknięcia. Ponieważ reakcja zachodzi tylko na tej powierzchni, więc szybkość wskutek nasycenia bardzo szybko się zmniejsza. Należy przeto dla przyspieszenia reakcji całą masę poddać silnemu skłócaniu mechanicznemu, powiększywszy uprzednio jaknajbardziej powierzchnię zetknięcia za pomocą dokładnego sproszkowania albo podobnych środków.

I dla gazów znane są działania katalityczne, spowodowane często przez ciała chemicznie obojętne z dużemi powierzchniami (to też bardzo być może, że działania te są natury czysto mechanicznej). Dokładnie sproszkowana platyna albo pallad np. przyspieszają w znacznym stopniu reakcje spalania.

§ 4. Strącanie.

18. Uwagi ogólne.

Jużeśmy poprzednio wspomnieli, że z możliwych kombinacji stanów skupienia najdogodniejszą dla celów analitycznych jest kombinacja stało-płynna, gdyż oddzielenie wtedy daje się wykonać najłatwiej i najdokładniej. Ze względu na to dążymy zwykle do otrzymania tej właśnie kombinacji: operacja strącania jest jedną z najczęstszych w chemii analitycznej.

Osad powstaje, kiedy spotykają się w roztworze składniki ciała, nie zupełnie rozpuszczającego się w danych warunkach. Każde utworzenie osadu poprzedza przeto *stan przesyconia*; po strąceniu zaś ciecz jest *nasycona* względem strąconego ciała stałego, inaczej—jest z nim w równowadze. W zasadzie żadne strącenie nie jest dokładnym, a zadanie analityka polega na wyszukaniu odpowiednich sposobów w celu możliwego zmniejszenia pozostającej w roztworze części ciała strącanego.

19. Przesycenie.

Jeżeli roztwór zawiera więcej ciała stałego lub jego składników, niż to odpowiada stanowi równowagi, wtedy nazywamy taki roztwór przesyconym wzglę-

dem ciała stałego. Strącenie się ciała stałego z takiego roztworu nie jest konieczne dopóty, dopóki niema śladu ciała w stanie stałym; dla tego roztwór przesycony, zupełnie zabezpieczony przed zetknięciem się z drobną nawet cząstką ciała stałego, można często długo przechowywać, i nic się z niego nie strąci. W razie obecności takiej cząstki strącenie musi koniecznie nastąpić, aż do osiągnięcia równowagi. Ponieważ jednak równowaga zachodzi tylko na powierzchni zetknięcia ciała stałego i roztworu, to niekiedy, jeśli powierzchnia jest małą i unikamy poruszania mechanicznego, możliwym jest jeszcze bardzo długotrwałe przesyconie i w tych nawet warunkach, z czasem jednak maleje ono powoli.

Nawet i w nieobecności ciała stałego może nastąpić strącenie z roztworu przesyconego. Następuje ono tym łatwiej i pewniej, im większym jest stosunek między koncentracją w danej chwili, a ostateczną, odpowiadającą równowadze. Utworzenie się pierwszego osadu można także często wywołać za pomocą energicznego poruszania, jak np. skłócania, mieszania i t. p.

Następnie w jednakowych warunkach przesyconie następuje tym łatwiej, im ciało stałe jest więcej rozpuszczalnym. Trzy siarczany: baru, strontu i wapnia stanowią dobry przykład w tym względzie: osad pierwszej soli powstaje prawie natychmiast, nawet w roztworach bardzo rozcieńczonych; osad soli drugiej otrzymujemy w dającym się już wymierzyć przeciągu czasu; umiarkowane wreszcie przesyconie roztworu gipsu (siarczanu wapnia) trwać może tygodnie i miesiące. Niezależnie od wszystkich powyższych okoliczności, ma tu także wpływ rodzaj ciała, dzięki któremu jedne połączenia przesycają się szczególnie łatwo, inne—szczególniej trudno.

Dla usunięcia przesyconia najlepszym środkiem jest jaknajdokładniejsze zetknięcie się roztworu z osa-

dem, co daje się osiągnąć za pomocą długotrwałego mieszania. Zauważymy w końcu, że znikanie przesylenia należy do zjawisk, zależnych od czasu; ogólną zatem ich charakterystykę podaliśmy wyżej (na str. 68, 69).

20. Iloczyn rozpuszczalności.

Osady, z którymi mamy do czynienia przy analizie, w nielicznych tylko wypadkach rozpuszczają się nie dysocjując. Posiadają one raczej prawie bez wyjątku charakter elektrolityczny: roztwory wodne takiego ciała zawierają głównie jego jony obok bardzo małej części soli nierozłożonej. Ponieważ chodzi nam tu zawsze o ciała bardzo trudno rozpuszczalne, więc roztwory ich będziemy zawsze uważali z dostatecznym przybliżeniem za zupełnie rozłożone.

Analityk stoi tedy przed zagadnieniem następującym: za pomocą jaknajdokładniejszego wydzielenia osadu osiągnąć taki stan jego roztworu, aby osad był w nim jaknajmniej rozpuszczalny. Jeśli chodzi o ciała jednorodnie się rozpuszczające (nie rozkładające się na jony, przyp. (tłum.)), czyli obojętne, dodatni wpływ wywiera z jednej strony niska temperatura, z drugiej ciała dodane do rozpuszczalnika, które zmniejszają rozpuszczalność osadu. Ciała dodane stanowią substancje, w których osad jeszcze trudniej się rozpuszcza, niż w zasadniczej części cieczy; niektóre np. ciała organiczne można strącić z ich roztworów eterowych za pomocą lekkiej nafty (ligroiny), smołę z roztworu alkoholowego za pomocą wody.

Kiedy osad jest elektrolitem, posiadamy wtedy doskonały środek zmniejszenia jego rozpuszczalności; polega on na *dodaniu drugiego elektrolitu, któryby posiadał jeden jon wspólny z osadem.*

W nasyconym bowiem roztworze wodnym elektrolitu mamy złożoną równowagę. Z jednej strony

osad znajduje się w równowadze z jego częścią nierozłożoną, znajdującą się w roztworze; część ta zaś znowu jest w równowadze z częścią rozłożoną t. j. z jonami tego samego ciała. Pierwsza równowaga podlega prawu proporcjonalnej koncentracji; ponieważ zaś chodzi tu z jednej strony o ciało z koncentracją stałą, więc i koncentracja części nierozłożonej w roztworze posiada wartość zupełnie określoną. Dla drugiej równowagi, w wypadku najprostszym jednowartościowości obu jonów, mamy:

$$ab = kc$$

(a i b — koncentracje jonów, c — części nierozłożonej), patrz str. 58.

Ponieważ c , jakśmy widzieli wyżej, jest dla danej temperatury stałe, więc stałym musi być też iloczyn kc , a zatem i ab . Równowaga więc między osadem i cieczą znajdującą się nad nim zachodzi wówczas, kiedy iloczyn koncentracji obu jonów, na jakie się rozkłada osad, ma wartość oznaczoną. Iloczyn ten nazwiemy krótko *iloczynem rozpuszczalności*.

Jeśli elektrolit składa się z jonów wielowartościowych ($A_m B_n$), wtedy iloczyn rozpuszczalności przekształci się w

$$a^m b^n = \text{const.}$$

Zawsze, ilekroć w cieczy iloczyn koncentracji jonów jest większy od iloczynu rozpuszczalności danego ciała stałego, wtedy mamy ciecz przesyconą względem niego; ilekroć iloczyn koncentracji jest od iloczynu rozpuszczalności mniejszy, wtedy ciecz rozpuszcza nową ilość ciała stałego. Te proste uogólnienia zawierają w sobie całą teorię osadów; wszelkie zatem zjawiska zmniejszania się rozpuszczalności, jak również t. zw. anormalne jej zwiększenie, dają się dzięki tym uogólnieniom objaśnić, a nawet przewidzieć.

Co się tyczy przedewszystkiem zastosowania powyższego uogólnienia do jaknajdokładniejszego wy-

dzielenia danego ciała, to należy zauważyć, że zagadnienie analityczne zawsze polega na wyodosobnieniu określonego jonu. Osad np. siarczanu baru wytwarzamy albo po to, aby oznaczyć obecne jony kwasu siarczanego SO_4'' , albo jony baru Ba^{++} ; w pierwszym wypadku strącamy siarczan baru, dodając soli barowej, w drugim — jakiego siarczanu. Przypuśćmy, że mamy pierwszy wypadek. Dodajmy do roztworu ilość soli barowej, dokładnie równoważną ilości jonów SO_4'' ; wtedy w roztworze znajduje się trochę tych jonów, mianowicie tyle, że ilość ta wraz ze znajdującymi się w tym samym roztworze jonami Ba'' daje iloczyn rozpuszczalności siarczanu baru. Jeśli więc dodamy jeszcze trochę soli barowej, to wtedy odpowiedni czynnik iloczynu wzrasta, drugi zaś musi stosunkowo się zmniejszyć, i strąca się jeszcze trochę siarczanu baru. Przez ponowne dodanie soli barowej osiągamy dalsze działanie w tym samym kierunku; ilość SO_4'' jonów nie może jednak nigdy dojść do zera, gdyż nie potrafimy wytworzyć nieskończenie wielkiej koncentracji jonów Ba^{++} .

Rozumiemy teraz znaczenie znanej powszechnie starej reguły strącania nadmiarem odczynnika. Wypływa stąd jednak i inna reguła, aby nadmiar był tym większy, im osad jest łatwiej rozpuszczalny. Aby bowiem zmniejszyć do $\frac{1}{n}$ - tej części koncentrację jonu strąconego w czystym roztworze wodnym, potrzeba w porównaniu z ilością pierwotną n razy więcej jonu strącającego. Jeśli teraz zagadnienie postawić w ten sposób, że chodzi o zmniejszenie rozpuszczalności strąconego jonu w roztworze aż do pewnej absolutnej wielkości, to należy jeszcze powiększyć koncentrację jonu strącającego odczynnika, w stosunku obu iloczynów rozpuszczalności.

Zresztą dla większości osadów wystarczają już dość nieznaczne nadmiary odczynnika, aby osiągnąć

możliwie dokładne strącenie. Osad bowiem, nadający się dla analizy, musi już sam przez się (w czystym roztworze wodnym) posiadać mały iloczyn rozpuszczalności.

To, cośmy powiedzieli o strącaniu osadów, zachowuje swą wartość i przy przemywaniu. Jeśli osad rozpuszcza się w czystej wodzie w ilości dającej się ocenić, wtedy możemy uniknąć strat w ten sposób, że przemywamy roztworem, zawierającym jon osadu. Siarczan ołowiu np. lepiej jest przemywać rozcieńczonym kwasem siarczanym, niż czystą wodą, również chromian rtęci — roztworem azotanu rtęciowego. Te ciecze służące do przemywania mogą być oczywiście w najprostszym przypadku rozcieńczonymi roztworami odczynnika strącającego; wybiera się je zwykle w ten sposób, żeby przy późniejszych manipulacjach z osadem nie bruździły wcale, albo przynajmniej bardzo mało.

21. Niektóre reakcje strącania.

Według powyżej wyłożonych zasad osad powstaje zawsze, ilekroć w cieczy znajdują się jony ciała o małej rozpuszczalności czyli małym iloczynie rozpuszczalności. Najprościej kształtują się stosunki z solami obojętnymi, które (patrz wyżej) rozłożone są przeważnie w jednakowym prawie stopniu (i to zwykle w bardzo znacznym). Starczy wtedy zlać razem roztwory dwóch soli, z których każda zawiera po jednym jonie tego ciała trudno rozpuszczalnego obok jakiegokolwiek innego jonu; każda np. obojętna sól barowa tworzy z każdym obojętnym siarczanem osad siarczanu baru.

Rzecz się komplikuje, kiedy w reakcji biorą udział kwasy albo zasady, gdyż przedstawiają one najrozmaitsze stopnie dysocjacji—od największych do

najmniejszych; wskutek tego w pewnych warunkach strącanie nie następuje, i ma dopiero miejsce przy użyciu odpowiednich soli obojętnych. Sole wapienne np. dają się strącić każdym węglanem; wolny jednak kwas węglowy na te sole nie działa. Pochodzi to stąd, że węglany rozpuszczalne są normalnie rozłożone; jeśli dodać roztworu jakiegokolwiek z tych węglanów do roztworu soli wapiennej, to iloczyn jonów kwasu węglowego i wapnia będzie daleko większy od iloczynu rozpuszczalności węglanu wapnia, i strącanie nastąpi. Wodny jednak roztwór kwasu węglowego zawiera tylko znikomo małą ilość jonów kwasu węglowego, gdyż jest to kwas bardzo słaby; pomimo znacznej ilości jonów wapnia wartość krytyczna iloczynu rozpuszczalności osiągnąć się nie daje, a zatem osad węglanu wapnia utworzyć się nie jest w stanie.

Nieco więcej zawikłanym jest to zagadnienie w wypadku soli ołowiu. Węglan ołowiu jest mniej rozpuszczalny od węglanu wapnia, i dlatego w roztworach o średniej koncentracji, w które przepuszczamy kwas węglowy, otrzymujemy już iloczyn rozpuszczalności pomimo nieznacznej dysocjacji kwasu węglowego na CO''_3 i $2H'$;—i osad powstaje. Wskutek tego znikają z jednej strony jony Pb'' , z drugiej— jony CO''_3 ; pozostają zaś jony wodoru pochodzące z rozłożonego kwasu węglowego i anjony soli ołowiu, np. $2NO'_3$ (z azotanu ołowiu)—powstaje wolny kwas azotowy. Jeśli reakcja trwa dalej, to koncentracja tego kwasu, czyli jonów wodoru, wzrasta; ta okoliczność wpływa stopniowo na zmniejszenie dysocjacji kwasu węglowego (str. 61), tak iż po jakimś czasie osiągamy granicę, przy której nie powstają już nowe jony kwasu węglowego, a więc węglan ołowiu strącać się więcej nie może.

Kiedy stan taki następuje, zależy to od anjonu soli ołowiu. Jeśli należy on do mocnego kwasu, wtedy jony wodoru pozostają wolnymi i osiągną wkrótce

koncentrację krytyczną. Jeśli zaś jest składnikiem kwasu słabego, wtedy jony wodoru łączą się w mniejszym lub większym stopniu z anjonem, tworząc kwas nierozłożony, i rozkład może zrobić daleko większe postępy. Octan np. ołowiu strąca się kwasem węglowym do $\frac{2}{3}$ części ilości pierwotnej, azotan zaś ołowiu tylko do $\frac{1}{3}$ części.

Jeśli do soli ołowiu dodać przedtym trochę mocnego kwasu, to może się nic nie strącić, gdyż dzięki obecności jonów wodoru wprowadzony kwas węglowy nie jest w stanie dysocjować w tym stopniu, aby utworzyć wraz z jonami ołowiu iloczyn rozpuszczalności. Osad octanu ołowiu można przeciwnie znacznie powiększyć, jeśli dodać jakiego innego octanu rozpuszczalnego. W ten sposób bowiem ilość anjonów kwasu octowego wzrośnie, i dzięki temu potrafią one związać z sobą daleko więcej wolnych jonów wodoru na nierozłożony kwas octowy, póki nie będzie osiągnięta ich koncentracja krytyczna, przy której ustaje dysocjacja kwasu węglowego, a zatem i strącanie węglanu wapnia.

Zupełnie takie same rozważania nadają się do ważnego w analizie strącania soli metalów za pomocą siarkowodoru. Bliżej tą kwestją zajmiemy się w części specjalnej.

Te same okoliczności warunkują różnice w działaniu odczynników zasadowych; mocno dysocjowany wodorotlenek potasu strąca wszystkie trudno rozpuszczalne wodziany, słaby zaś amoniak—tylko słabo zasadowe wodorotlenki, nie strąca jednak w solach wapniowych wodzianu tego metalu, bez względu na trudną jego rozpuszczalność.

22. Rozpuszczanie osadów.

Uogólnienia dotyczące iloczynu rozpuszczalności pozwalają nam również zupełnie zadawalniająco od-

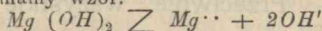
powiedzieć na zagadnienie, jakie przyczyny wywołują rozpuszczanie się osadów. Powiemy więc, że wszystkie przyczyny, jakie zmniejszają albo usuwają jeden ze składników osadu w roztworze (jeden z jonów albo nawet część nierozłożoną), muszą zwiększyć rozpuszczalność osadu; przyczyna taka—zwykle dodanie jakiego innego ciała—sprawia, że tyle osadu przechodzi do roztworu, aż znów otrzymamy określoną wartość iloczynu rozpuszczalności.

Najprostszym i najlepiej znanym przykładem z tej dziedziny jest rozpuszczanie się „nierozpuszczalnej“ zasady w kwasie. Jeśli np. wodorotlenek magnezu znajduje się w zetknięciu z wodą, tworzy się roztwór, zawierający obok bardzo niewielkiej ilości wodzianu nierozłożonego jony magnezu i wodorotlenu. Jeśli dodać kwasu, np. solnego, którego roztwór głównie się składa z jonów wodoru i chloru, wtedy jony wodoru łączą się natychmiast z jonami wodorotlenu i tworzą wodę*). Stąd iloczyn magnezu i wodorotlenu**) staje się zbyt małym, nowa ilość wodzianu przechodzi do roztworu i t. d. Szereg tych reakcji trwa tak długo, póki są jeszcze w roztworze nieużyte jony wodoru kwasu solnego; w roztworze mamy wtedy odpowiednią ilość jonów magnezu obok niezmienionych jonów chloru, t. j. mamy w roztworze chlorek magnezu. Rozumie się, że w roztworze solnym rozpuszcza się wodzianu magnezu daleko mniej, niż w wodzie czystej, gdyż w roztworze solnym znajduje się znaczny nadmiar jonów magnezu.

Zupełnie w ten sam sposób daje się objaśnić działanie rozpuszczalnej zasady na trudno rozpuszczal-

*) Woda jest ciałem wyjątkowo słabo rozłożonym, dlatego też powstaje stale przy zetknięciu się jonów wodoru i wodorotlenu.

**) Ściśle mówiąc iloczyn magnezu przez kwadrat wodorotlenu, gdyż mamy wzór:



ny kwas (tworzy ona z kwasem sól łatworozpuszczalną).

Rozpuszczające działanie kwasów na niektóre trudnorozpuszczalne sole obojętne polega na podobnych zupełnie zasadach. Jeśli np. fosforan wapnia poddać działaniu kwasu solnego, to jon kwasu fosforowego, znajdujący się w roztworze, łączy się z wodorem kwasu solnego, i powstaje w znacznym stopniu nierozłożony kwas fosforowy, jest on bowiem daleko mniej rozłożony od kwasu solnego. Znikają tedy jony kwasu fosforowego i nowa ilość fosforanu wapnia musi przejść do roztworu; w ten sposób idzie reakcja dalej. Wypadek ten różni się jednak od poprzedniego przez to, że kwas solny nie jest w stanie przeprowadzić do roztworu ściśle równoważnej ilości fosforanu wapnia. Ponieważ bowiem kwas fosforowy jest już rozłożony sam przez się, chociaż w stopniu znacznie mniejszym, niż kwas solny, więc anjon jego nie znika tak zupełnie, jak w pierwszym wypadku wodorotlen, ale nagromadza się w roztworze w tym większej ilości, im więcej zużyto jonów wodoru kwasu solnego. W końcu jest go już tyle, że tworzy wraz ze znacznie zwiększoną ilością jonów wapnia krytyczną wartość iloczynu rozpuszczalności, a wtedy rozpuszczające działanie kwasu solnego ustaje pomimo obecności jonów wodoru.

Jak widać z powyższych rozważań, warunek zasadniczy dla tych reakcji polega na małej rozpuszczalności powstającego kwasu. Innemi słowy kwasy mocniejsze rozpuszczają tylko trudno rozpuszczalne sole kwasów *slabszych*, nie zaś kwasów mocnych. Ten dedukcyjny wniosek potwierdza także zupełnie doświadczenie; sole chlorowcowe srebra, siarczan baru i ołowiu i inne związki kwasów mocnych nie rozpuszczają się w rozcieńczonych kwasach, nawet najmocniejszych lub tworzących z temi metalami sole rozpuszczalne. Przeciwnie, wszystkie sole kwasów

słabszych rozpuszczają się w kwasach mocnych, i przytym caet. paribus tym więcej, im kwas ów jest słabszy. Większość np. fosforanów rozpuszcza się z łatwością w kwasie octowym; szczawiany zaś, jako sole kwasu mocniejszego, prawie się w nim nie rozpuszczają, łatwo natomiast—w kwasie solnym. Ponieważ jednak rozpuszczalność osadów w kwasach zależy nie tylko od tej okoliczności, ale także od wartości liczebnej iloczynu rozpuszczalności, więc panuje tu większa rozmaitość, niż jakby się należało spodziewać.

Zupełnie te same rozważania dają się zastosować do, rzadko zresztą zdarzającego się, rozpuszczania soli nierozpuszczalnych słabszych zasad w zasadach mocniejszych.

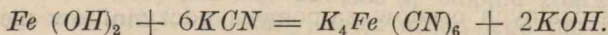
Zbadane powyżej wypadki rozpuszczania nierozpuszczalnych osadów za pomocą odczynników nie są jedyne, gdyż jony mogą uleść innym jeszcze przemianom, prócz utworzenia wody albo kwasów i zasad nierozłożonych. Każda reakcja, zmniejszająca ilość jonów, pociąga za sobą ten sam skutek. Aby wytworzyć sobie pojęcie o istocie takiego rodzaju reakcji, rozpatrzmy jeszcze kilka wypadków z tej kategorii; w części specjalnej omówimy wszystkie ważniejsze reakcje analityczne o charakterze podobnym.

Glinka (wodorotlenek glinu) rozpuszcza się z łatwością w alkaliach, w wodzie zaś—z wielką trudnością. Roztwór wodny zawiera jony Al^{+++} i $3(OH)^{-}$, osad zaś jest w równowadze z niemi oraz z nierozłożonym rozpuszczonym wodzianem glinu. Po dodaniu wodzianu potasu tworzy się aluminat potasowy, AlO_3K_3 , którego jony są AlO_3^{+++} i $3K^{-}$; ze strąconego wodzianu glinu część musi się rozpuścić, aby przywrócić równowagę. Zostaje ona jednak nanowo zachwiana przez nową ilość wodzianu potasu i t. d., dopóki ten ostatni jest jeszcze zdolny do przeprowadzania wodorotlenku glinowego w aluminat potasu. Tutaj więc działanie polega

na tym, że miejsce katjonu Al^{+++} zamienia anjon AlO_3''' , a zatem pierwszy dla równowagi istnieć przestaje.

Jeszcze prostsze jest działanie amoniaku na sole miedzi, srebra, niklu i t. d. Tutaj przede wszystkim następuje strącanie wodzianu (patrz str. 78); po dodaniu jednak nowej ilości amoniaku jon metalu łączy się z jego nadmiarem, tworząc złożony jon o wzorze ogólnym $M.nNH_3$; wskutek znikania jonu metalu równowaga jest zachwiana, nowa ilość wodorztlenku przechodzi do roztworu, w którym jon metalu na nowo się zużywa i t. d.

W podobny sposób można objaśnić rozpuszczalność w cyjanku potasu wielu zwykle nierozpuszczalnych związków metalowych. Naprzykład, wodzian żelaza działa na cyjanek potasu, tworząc żelazocyjanek potasu i wolny ług potasowy:



Reakcja polega na tym, że jon Fe^{++} łączy się z $6CN$, tworząc anjon żelazocyjanku potasu; wskutek tego w miarę przechodzenia do roztworu wodzianu żelazowego jony żelaza natychmiast znikają, co warunkuje ciągle rozpuszczanie się tego wodzianu aż do ilości, wskazanej przez powyższe równanie. Roztwór nie zawiera ilości jonów żelazawych, dających się wykryć analitycznie, gdyż nie daje on żadnej reakcji na sole żelazawe.

23. Związki złożone.

Ostatnie z przykładów, podanych w paragrafie poprzednim, posiadają tę wspólną cechę, że jeden z jonów pierwotnej soli przestaje istnieć jako taki, powstaje z niego bowiem składowa część więcej złożonego połączenia, w którym nie gra on już roli jonu al bo przynajmniej tylko w stopniu bardzo nieznacz-

nym). Wypadki takie trafiają się nierzadko; dla chemii analitycznej zaś są one szczególnie ważne dla tego, że wtedy zwykle reakcje danego jonu znikają, aby ustąpić miejsca innym reakcjom nowego jonu. Amoniakalne np. roztwory srebra i miedzi posiadają zupełnie inne reakcje, niż sole zwykle tych metalów; żelazo w żelazocyjanku potasu nie da się wykryć za pomocą odczynników zwykle nań działających i t. d.

Sole, w których pierwiastki, zwykle występujące jako jony, są składnikami większych kompleksów i które nie wydzielają w dającej się ocenić ilości jonu tego pierwiastku, nazywamy *solami złożonemi*. Należy odróżniać od nich zwykle sole podwójne, jak aluny, siarczan potasu i magnezu, karnalit i t. d., gdyż wszystkie one wykazują reakcje części składowych, a połączenia, jakie powstały w formie stałej, rozłożone są w roztworze na części składowe, względnie jony, jeśli nie zupełnie, to w znacznej części. Stąd wynika, że sole podwójne nie pociągają za sobą żadnych zmian w sposobach wykrywania analitycznego części składowych każdej pojedynczej soli; tymczasem sole złożone zachowują się zupełnie inaczej.

Dla soli złożonych istnieją dwie metody analizowania. Albo określamy raz na zawsze własności analityczne jonów złożonych i postępujemy z nimi przy analizie, jak z jonami zwyczajnymi; albo też rozkładamy kompleksy za pomocą odpowiednich sposobów (nagrzewanie z mocnymi kwasami albo zasadami i t. p.) i staramy się zanalizować otrzymane jony zwyczajne.

Zrobimy w końcu kilka jeszcze uwag co do stosunkowej trwałości jonów złożonych. Jest ona bardzo rozmaita: anjon np. żelazocyjanku potasu $Fe(CN)_6$ jest bardzo trwały i dlatego nie daje ani jednej reakcji na żelazo; inne kompleksy, są jednak mniej trwałe i dają niektóre reakcje jonów zwyczajnych.

Sole o złożonym jonie srebrocyjanku, np. sól potasowa $KAg(CN)_2$ nie ulegają wprawdzie rozkładowi przy działaniu chlorków, bromków i jodków (otrzymane w tych reakcjach ciała nie reagują na srebro), rozkłada je jednak siarkowodór lub siarczek amonu. Wynika stąd, że grupa atomów $Ag(CN)_2$ rozpada się częściowo na jony Ag i $2CN$, chociaż w stopniu bardzo nieznacznym. W roztworze więc soli potasowej znajduje się bardzo nieznaczna, ale skończona ilość jonów srebra. Ilość ta nie wystarcza jednak do wytworzenia wraz z chlorowcami współczynnika rozpuszczalności odpowiednich trudnorozpuszczalnych soli; można jednak osiągnąć znacznie mniejszy iloczyn rozpuszczalności dla siarczku srebra, dodając siarczku amonowego: powstaje wtedy osad siarczku srebra.

Jest tedy bardzo prawdopodobne, że niektóre związki złożone posiadają reakcje jonów zwyczajnych, inne zaś reakcji tych nie posiadają. Pierwsze są, rozumie się, czulsze od ostatnich.

Zupełnie podobnie zachowują się chlorowce i anjony złożone. Związkami złożonymi są zatem kwasy tlenowe chlorowców, pochodne chlorowcowe związków organicznych, kwaśne estry kwasu siarczanego i innych kwasów wielozasadowych, gdyż nie wykazują odpowiednich reakcji jonów zwyczajnych.

Zjawiska takie są jednak tak częste, że się chemicy zupełnie z nimi oswoili; to też nie mogą one wywoływać wrażenia tej pozornej sprzeczności, jaką wywołują złożone związki metalów, stosunkowo od nich rzadsze.

Inne przykłady podamy w części szczegółowej.

§ 5. Reakcje z wywiązywaniem się albo pochłanianiem gazów.

24. Wywiązywanie się gazów.

Po za strącaniem daleko rzadziej uciekamy się przy oddzielaniach do układu ciecz—gaz. Odróżniamy

tutaj dwa wręcz przeciwne sobie postępowania: albo mamy mieszaninę cieczy, której jeden ze składników przeprowadzamy w gaz, albo też mieszaninę gazów, z których jeden przeprowadzamy w ciecz lub względnie ciało stałe.

Do wywiązania gazu z cieczy, w której się znajduje potencjalnie lub w postaci swoich składników, dają się zastosować te same prawa o równowadze niejednorodnej, jakie wyłożyliśmy dla strącań. Niema tu tylko tego uproszczenia, jakie mieliśmy poprzednio, mianowicie, że jedno z ciał miało stałą koncentrację. O ile gaz jest czysty i pozostaje pod stałym ciśnieniem (np. atmosferycznym), można go co prawda uważać za ciało o stałej koncentracji, przez dodanie jednak drugiego gazu możemy dowolnie zmniejszyć koncentrację jego t. j. ciśnienie cząstkowe. Z możliwością tą jest związany bardzo ważny analityczny środek pomocniczy.

Roztwory gazowe, podobnie jak i roztwory ciał stałych, łatwo ulegają przesyceciu; przesycecie niewielkie może trwać długo, znaczne jednak—znosi się samo i pociąga za sobą zjawisko gwałtownego przyskania.

Aby przesycecie usunąć, należy daną ciecz pozostawić w zetknięciu z *dowolnym* gazem; a więc środek ten jest ogólniejszy, niż dla ciał stałych. W tym miejscu, gdzie roztwór przesycony styka się z gazem, następuje dyfuzja rozpuszczonego gazu do tego gazu, tym szybsza, im większy jest stopień przesycecia. Stąd każdy pęcherzyk jakiegokolwiek gazu w cieczy ułatwia dalsze wydzielanie się gazu. Ze spostrzeżenia tego korzystamy często, aby za pomocą przepuszczania prądu obojętnego gazu usunąć z cieczy ostatnie resztki gazu, nie dające wywiązać się w sposób zwykły.

Ilość gazu, któraby została w cieczy bez tego ostatniego środka, jest w stosunku prostym do ciśnie-

nia, do współczynnika pochłaniania gazu przez ciecz, (który maleje wraz ze wzrostem temperatury) i do objętości cieczy. Samoistne wydzielanie się gazu albo jego wypienianie się następuje tylko wtedy, kiedy pozostała ilość gazu wynosi daleko więcej, niż to odpowiada ilości, normalnie rozpuszczającej się w cieczy zależnie od powyższych warunków. Zaleca się przeto w tych wypadkach, kiedy ma się wywiązywać mało gazu, pracować z cieczami jaknajbardziej stężonemi i przy wyższej temperaturze.

Gazy, zachowujące się w roztworze wodnym przeważnie jako jony, nie dają się usunąć jako takie z roztworów średnio rozcieńczonych. Przykład: kwasy chlorowcowe. Aby ciała takie otrzymać w postaci gazów, należy je wywiązać w warunkach, w których utworzenie się jonów jest niemożliwe, albo przynajmniej bardzo ograniczone, szczególnie w nieobecności wody. Nawet usunięcie chlorowodoru z wodnego kwasu solnego za pomocą dodania stężonego kwasu siarczanego (oczyszczamy nieraz w ten sposób surowy kwas solny), polega na powstaniu nierozłożonego chlorowodoru (patrz rozważania na str. 63).

Zgodnie z powyższemi uwagami wszystkie gazy, dające się zupełnie usunąć z roztworu wodnego, są albo obojętne, albo tworzą bardzo słabe kwasy lub zasady. Amoniak i dwutlenek siarki stanowią tu mniej więcej dwie granice. Ten punkt widzenia jest także miarodajnym przy oddzielaniu dla przeprowadzenia danych ciał w stan gazowy: powstający gaz musi być jaknajbardziej obojętny, gdyż jony lotnymi nie są.

Słaba dysocjacja utrudnia wprawdzie oddzielenie, nie usuwa jednak jego możliwości. Chociaż bowiem tylko część nierozłożona zmienia się w gaz i może być w ten sposób usunięta, to jednak dzięki zmniejszeniu się tej części równowaga dysocjacyjna zmienia się stale w ten sposób, że na rachunek jonów po-

wstaje nowa ilość nierozłożonego ciała, i t. d., dopóki to ostatecznie nie zniknie z roztworu zupełnie.

25. Pochłanianie gazu.

Powyższe uwagi należy odwrócić, kiedy chodzi o pochłanianie chemiczne gazu: należy się starać w takim razie o przeprowadzenie go w stan jonów; a więc gazy kwaśne powinny być pochłaniane przez cieczce zasadowe, gazy zasadowe—przez cieczce kwaśne. Daleko trudniej jest usunąć z mieszaniny za pomocą pochłaniania gazy obojętne, gdyż wszystkie reakcje, w których biorą udział nieelektrolity, mają przebieg wolniejszy, niż reakcje jonów. Zresztą i w tym wypadku należy umożliwić jaknajkorzystniejsze zetknięcie się cieczy z gazem, o czym już poprzednio mówiliśmy.

Pochłanianie chemiczne gazów przez ciała stałe odbywa się w tych samych warunkach. Zasadnicze znaczenie jonów w tej reakcji zdradza tutaj ta okoliczność, że, jeśli dane ciała są zupełnie suche, to nie zachodzą wtedy zwykle reakcje ani pomiędzy gazami, ani pomiędzy gazami i ciałami stałymi. Rzadko jednak potrzeba na to zwracać uwagę przy analizie, gdyż większość ciał przy użyciu przyciąga tyle wilgoci, że może się wytworzyć z łatwością niezbędna nadzwyczaj mała ilość jonów, i reakcja następuje. Kwestja, czy objaśnienie to zawsze wystarcza w podobnych wypadkach, nie została jednak dotychczas należycie zbadaną.

§ 6. Reakcje z wykłócaniem.

26. Wpływ stanu jonowego.

Przy oddzielaniach za pomocą dwóch rozpuszczalników, nie mieszających się wzajemnie, mamy

zawsze do czynienia z roztworami wodnymi; to też i tutaj należy wziąć pod uwagę, że również trudno jest usunąć jony z roztworu wodnego w tym wypadku, jak i w poprzednim. Aby więc usunąć ciało z roztworu wodnego za pomocą eteru, benzolu lub czegoś podobnego, należy je przeprowadzić w stan taki, aby ani samo nie było jonem, ani też nie było częścią składową jonu.

Do ciał częściowo rozłożonych dają się zastosować rozważania na str. 86. Wyklóca się właściwie mówiąc tylko część nierozłożona, to też do niej tylko stosuje się współczynnik rozkładu i prawo wyłożone na str. 42. Aby więc ciała takie wyklócić jaknajkorzystniej, należy warunki tak ułożyć, aby część nierozłożoną możliwie zwiększyć. W tym celu zaleca się używanie jaknajbardziej stężonego roztworu wodnego; bardzo dodatnio wpływa także dodanie bardzo mocnych kwasów, np. solnego, do kwasów średniomocnych, jak również bardzo mocnych zasad do zasad średniomocnych. Wpływa to bowiem, zgodnie z tym, cośmy powiedzieli na str. 63, na zwiększenie części nierozłożonej, dana ilość tedy drugiego rozpuszczalnika zabiera z roztworu wodnego więcej ciała danego, jeśli dodamy powyższe związki, niż bez nich.

Należy się spodziewać, że metody oddzielania za pomocą wyklócania zostaną w przyszłości jeszcze lepiej opracowane niż obecnie, np. dla alkaloidów. Będzie można zwłaszcza np. odróżniać przy wyklócaniu roztwory mocnokwaśne (kwas solny) od słabokwaśnych (kwas octowy + octan sodu), z których drugie zatrzymują takie ciała, jakie dają się wyklócić z pierwszych.

§ 7 Elektroliza. (Postępowanie elektrolityczne).

27. Reakcje u elektrod.

Od wszystkich powyżej zbadanych metod oddzielania i strącania różnią się metody elektrolityczne

pod tym względem, że przemiana chemiczna i oddzielenie mechaniczne odbywają się jednocześnie. Postępowanie polega na tym, że pod wpływem prądu elektrycznego kationy, naładowane elektrycznością dodatnią, poruszają się w kierunku spadku dodatniego napięcia elektrycznego, anjony zaś—w kierunku przeciwnym. Dopóki wędrówki te zachodzą wewnątrz cieczy elektrolitycznej, rządzi nimi prawo, że w każdej cieczy musi się znajdować jednakowa ilość elektryczności dodatniej i ujemnej, a więc także ilości równoważne jonów dodatnich i ujemnych. Według bowiem prawa Farada'ya równoważne ilości jakichkolwiek jonów posiadają jednakowe ładunki elektryczne, kationy—dodatnie, anjony—ujemne. Stąd wynika, że dopóki prąd przebiega tylko wewnątrz cieczy, to oddzielenie za pomocą niego jest wogóle niemożliwe; jony wędrują co prawda w kierunkach przeciwnych, ale do każdej części cieczy przybywa akurat tyle z obudwu rodzajów jonów, ile ich właśnie z niej wyruszyło pod wpływem prądu.

Rzecz się ma zupełnie inaczej, jeśli zmuszamy prąd elektryczny do wyjścia z cieczy. Może to nastąpić tylko w ten sposób, że jednakowe ilości elektryczności dodatniej i ujemnej opuszczają będą ciecz jednocześnie; miejsce, gdzie elektryczność dodatnia opuszcza ciecz, nazywamy katodą; anodą zaś—miejsce, gdzie podobnie się zachowuje elektryczność ujemna. Elektryczność może opuścić ciecz tylko w ten sposób, że odpowiednia ilość jonów, naładowana nią dotychczas, przechodzi w stan nieelektryczny albo niejonowy. Zachodzi to wyłącznie w tym miejscu, gdzie elektryczność opuszcza elektrolit; to też siedliskiem reakcji elektrolitycznych jest powierzchnia wspólna zotknięcia elektrod i elektrolitu.

Rodzaje reakcji, jakie zająć mogą u elektrod, nie zawsze są jednakowe. Najprostszym wypadkiem jest wyżej wzmiankowany: równoważne ilości kationu

i anjonu przechodzą jednocześnie w stan nieelektryczny. Przykład: elektroliza stopionego chlorku magnezu. Anjonem jest chlor, który ze stanu jonowego, w jakim się znajduje w soli roztopionej, przechodzi w stan zwyczajnego, nienaelektryzowanego chloru; wywiązuje się on, jako gaz u anody, robionej zwykle z węgla. U katody mamy to samo zjawisko z jonami magnezu: przechodzą one w magnez nienaelektryzowany t. j. zwyczajny metal, który strąca się na katodzie.

Warunek, aby w każdej części danego elektrolitu znajdowały się jednakowe ilości elektryczności dodatniej i ujemnej, daje się wypełnić jednak jeszcze w sposób inny. Jeśli na miejscu, gdzie wskutek prądu musi wystąpić z cieczy określona ilość elektryczności ujemnej, zjawi się zamiast tego taka sama ilość elektryczności dodatniej, to warunek jest również wypełniony, gdyż wogóle każda wędrówka elektryczności dodatniej jest równoznaczną z taką samą wędrówką, tylko w kierunku odwrotnym, elektryczności ujemnej. Reakcja chemiczna jednak, jaka zachodzi w tym drugim wypadku, jest zupełnie inna, gdyż anjon pozostaje w cieczy, przybywa zaś do niej odpowiednia ilość katjonu. Rezultat ten można osiągnąć, jeśli przygotować elektrodę z ciała, które po otrzymaniu ładunku dodatniego może utworzyć jony. Jeśli np. we wspomnianym wypadku anoda jest przyrządzona z żelaza albo z innego nieszlachetnego metalu, to chlor nie porzuci stanu jonowego, lecz przeciwnie, równoważna ilość żelaza utworzy jony o ładunku przeciwnym.

Ponieważ przejście metalu w odpowiedni katjon nazywany utlenieniem, odwrotną zaś reakcję—odtlenieniem, więc można powiedzieć ogólnie: anoda działa utleniająco, katoda — odtleniająco. Dotyczy to także ciał, które mogą przejść ze stanu nienaelektryzowanego w stan jonów ujemnych, np. chloru i jodu; i one odtleniają się na katodzie, utleniają zaś na anodzie.

Możliwą jest także inna jeszcze reakcja u elektrody. Wymaganą zmianę ilości elektryczności można jeszcze skutecznie w ten sposób, że (jeden) jon może przejść w inny, posiadający mniejszy lub większy ładunek elektryczny, zresztą zaś skład chemiczny zupełnie ten sam.

Takie jony o różnym ładunku, a zatem odpowiednio różnej wartościowości, znane są szczególnie między metalami: rtęć np. i miedź mogą być jedno- i dwuwartościowe, cyna dwu- i czterowartościowa, żelazo i chrom dwu- i trójwartościowe, tal i złoto jedno- i trójwartościowe. Zgodnie z tym sól żelazawa przechodzi u anody w sól rtęciawą, sól rtęciowa (HgO) — u katody w sól żelazową (Hg_2O), jeśli tylko warunki umożliwiają trwałość tych nowopowstałych jonów o innej wartościowości.

28. Szereg względnych napięć.

Z tych różnych reakcji posługujemy się obecnie w elektroanalizie prawie wyłącznie tylko pierwszą t. j. przeprowadzeniem jonów metalu w stan nieelektryczny czyli wydzieleniem w stanie metalicznym rozpuszczonego pierwiastku metalicznego. Należy przytym uwzględnić okoliczności następujące.

Każdy metal ma względem roztworu jakiegokolwiek soli swojej określoną różnicę napięcia, które przy danej temperaturze zależy tylko od koncentracji jonów metalu w roztworze. Różnica ta może być dodatnią albo ujemną, a zatem przejściu metalu w stan jonowy może towarzyszyć albo uzyskanie pracy, albo jej spożebowanie. Pracę zyskujemy z metalami łatwo się utleniającymi t. j. łatwo przechodzącymi w stan jonowy; należą tutaj metale z t. zw. dodatniego końca szeregu napięć względnych, od potasu do ołowiu. Naodwrot, przejście reszty metalów,

rozpoczynając od ołowiu, a więc miedzi, rtęci, srebra i t. d., od stanu metalicznego do jonowego, wymaga nakładu pracy; odwrotne zaś przejście — wytwarza pracę. Stąd metale te nazywamy łatwo się odtleniającymi. Jeśli więc przyrządzimy mieszaninę elektrolitów wszystkich metalów i poddamy ją działaniu prądu o coraz większej sile elektrobodźczej, to metale będą się strącały w porządku różnic napięcia, jakie istnieje między metalem a elektrolitem. Z początku strąca się t. zw. metale szlachetne, przy większym napięciu — miedź, potem ołów, żelazo, cyna, kadm, cynk i t. d.

29. Wpływ wody.

Gdyby mieszanina ta składała się tylko z metalicznych katjonów i odpowiednich anjonów, to analizę możnaby bez ograniczeń doprowadzić do potasu. W roztworze wodnym kres tej analizy następuje jednak wcześniej, woda bowiem sama zawiera kation, który może się wydzielić przy określonym napięciu: jest to wodór. Jeśli napięcie ma wartość, niezbędną dla jego wydzielenia w danych warunkach, to następujące po nim jony metalu nie dadzą się już pozbawić ładunku, i w ten sposób następuje kres analizy elektrolitycznej.

Stanowisko wodoru w szeregu napięć względnych nie jest jednak tak określone, jak miejsce metalów stałych. Okoliczność ta zostaje w związku z jego gazowym stanem skupienia, co znowu umożliwia niezwykle znaczne przesycanie, stąd przy odpowiednim urządzeniu można przesunąć na znaczną odległość miejsce wodoru w kierunku dodatnim czyli w kierunku cynku. W zwykłych warunkach zajmuje on miejsce w pobliżu ołowiu; dlatego też przy elektrolizie soli wszystkich dodatniejszych metalów,

np. kadmu albo cynku, powinniśmy z roztworów wodnych zamiast metalu otrzymać wodór. Wydziela się on rzeczywiście, jeśli elektrolizować bardzo słabym prądem, bo zachodzące przesylenia mają dość czasu, aby się wyrównać. Jeśli jednak zwiększyć siłę prądu albo ściślej *gęstość* prądu t. j. iloraz siły prądu przez powierzchnię elektrod, wtedy reakcja ta ustaje, i zamiast elektrolizy wody mamy głównie elektrolizę soli danego metalu. W zwykłych jednak warunkach możemy w ten sposób oddzielać metale tylko do cynku, chociaż Bunsen wykazał, że stosując bardzo znaczną gęstość prądu, można z roztworów stężonych wydzielić naciepło nawet bar i inne ziemie alkaliczne. Szczególniej pożyteczną jest tutaj elektroda z rtęci, gdyż na gładkiej powierzchni ciekłego metalu przesylenie wodorem może być daleko większe, niż na zwykłych stałych elektrodach.

Napięcie, pod wpływem którego następuje wydzielenie danego metalu, jest, jakżeśmy już powiedzieli, zależne od koncentracji jonów związku tego metalu; dla tego też metal musi się przesunąć w kierunku cynku w miarę zmniejszania się koncentracji odpowiednich katjonów. Dla koncentracji, z jakimi mamy do czynienia przy analizie, przesunięcie to nie jest jednak znaczne; zmniejszanie się koncentracji jonów tysiąc razy, co stanowi dwa krańce zwykłych określeń ilościowych, pociąga za sobą conajwyżej, u metalów jednowartościowych, zmianę napięcia o 0,17 volt, u metalów dwuwartościowych połowę tej ilości. Różnice napięć pomiędzy różnymi metalami są zwykle daleko większe.

30. Wpływ związków złożonych.

Rzecz się ma zupełnie inaczej, kiedy koncentracja jonu metalu zmienia się dla tego, że staje się

on składową częścią związku złożonego t. j. takiego, w którym nie posiada już reakcji, dla tego jonu charakterystycznej. Chociaż i w tym wypadku przyjąć musimy, że roztwór zawiera skończoną ilość metalu w stanie zwykłych jonów, jednak w pewnych warunkach ilość ta jest tak mała, że nie ma się co kuścić o jej analityczne rozpoznanie. Wtedy zachodzą dość znaczne przesunięcia stanowisk metalów, i to zawsze ku cynkowi; innemi słowy metal traci stopniowo swą szlachetność. Złoto np. nie rozkłada się pod wpływem tlenu powietrza, ani też pod wpływem kwasów lub innych odczynników. Rozcieńczony jednak roztwór cyjanku potasu rozkłada złoto, jeśli tylko umożliwiony jest dostęp powietrza; w braku tlenu reakcja nie następuje. Pochodzi to stąd, że złoto tworzy z cyjankiem potasu sól złożoną—złotocyjanek potasowy. W roztworach tej soli wszystko prawie złoto zawiera się w grupie $Au(CN)_2^-$, koncentracja zaś jonów złota jest tak mała, że między metalem i roztworem mamy mniej więcej taką różnicę potencjałów, jak między miedzią i kwasem solnym, zawierającym trochę miedzi; dzięki temu tlen z powietrza działa na ten układ, jak na miedź w kwasie solnym, t. j. metal rozpuszcza się, łącząc się z tlenem.

31. Streszczenie.

W ustępach powyższych zawarliśmy najważniejsze dane, mające znaczenie przy zastosowaniu elektrolizy do celów analitycznych. Bardzo ważnym udogodnieniem przy tym postępowaniu jest ta okoliczność, że dzięki przejściu jonów metalu w metal zwykły skutecznia się jednocześnie *mechaniczne odzielenie* tego ostatniego, przytym bez wszelkiej dodatkowej pracy, jak np. filtrowanie i t. p. Zachodzi to jednak tylko wtedy, jeśli metal się strąca

w postaci zbitej masy (nie zawsze tak bywa). Dla tego w elektroanalizie bardzo ważną rzeczą jest wiedzieć, w jakich warunkach metal otrzymuje ową pożądaną postać. W kwestji tej obecnie nic jeszcze ogólnego powiedzieć się nie da, to też musimy się ograniczać tymczasem poznaniem empirycznym warunków wpływających dodatnio w tym kierunku. Inną dogodnością elektroanalizy jest ta okoliczność, że wydzielenie metalu następuje na z góry wiadomym miejscu, t. j. na katodzie; możemy więc szukane ciało zmusić, aby się przeniosło z dowolnie dużej ilości cieczy do określonego punktu, co pozwala nam obyć się bez filtrowania całej masy cieczy i t. p. operacji. Wreszcie reakcje elektrolityczne, po uprzednim wytworzeniu odpowiednich warunków, nie wymagają już aż do końca analizy pracy dodatkowej lub czuwania; dzięki czemu wynik analizy w mniejszym daleko stopniu zależy od zręczności pracującego, niż przy zwykłych metodach mechanicznych.

Dotychczas otrzymujemy za pomocą elektroanalizy prawie wyłącznie metale ciężkie; metale lżejsze zajmują w elektrochemicznym szeregu napięć miejsce tak odległe od miejsca wodoru, że byłoby zbyt niedogodnym wydzielać je elektrolitycznie z roztworów wodnych. Większość znaczna metalów wydziela się na katodzie; należy jednak zauważyć, że metale, które mogą tworzyć nadtlenki, przewodzące elektryczność, mianowicie mangan i ołów, dają się w tej postaci bardzo łatwo wydzielić na anodzie, co już przed wielu laty zauważył Becquerel.

32. Oddzielanie.

Ilościowe *oddzielanie* metalów za pomocą elektrolizy polega właśnie na tych różnicach w napięciu, o jakich była mowa i jakie są niezbędne dla ich

wydzielania w stanie metalicznym. Przedewszystkim można niektóre z danych metali wprowadzić w związki złożone, do strącania których potrzeba bardzo dużego napięcia; w ten sposób metale te w zwykłych warunkach już się strącić nie dadzą. Ta metoda była dotychczas w powszechnym użyciu. Można jednak użyć już wymierzonej siły elektrobodźczej; wyższej od tej, jaka jest potrzebną do strącenia najszlachetniejszego z danych metali, ale niższej od napięcia, potrzebnego do rozłożenia metali bezpośrednio po nim następujących. Trwałość, a zatem i napięcie potrzebne do rozłożenia soli złożonych, jakie tworzą rozmaite metale w jednakowych warunkach, są bardzo rozmaite; tworząc przeto najrozmaitsze kombinacje z warunków, w jakich się odbywa elektroanaliza, osiągamy w każdym poszczególnym wypadku jaknajlepsze wyniki.

Można także zastosować zasadę wymierzonych sił elektrobodźczych do oddzielania chlorowców, zastosowanie to nie jest mi jednak znane z doświadczenia.

§ 8. Prawo stopniowania się reakcji.

W wielu wypadkach rezultat reakcji chemicznej nie jest ściśle określony, gdyż w danych warunkach może być kilka wyników. Zawsze jednak są one do siebie w takim stosunku, że między nimi możliwą jest zamiana. Można tedy utworzyć szereg, zaczynający się od danego stanu początkowego i składający się ze wszystkich poszczególnych postaci, jakie z tego stanu powstać mogą; postaci te zajmowałyby rozmaite miejsca w szeregu odpowiednio do ich mniejszej lub większej trwałości. W szeregu takim przemiana sama przez się mogłaby tylko nastąpić w je-

dnym kierunku—od postaci mniej trwałej do więcej trwałej,—nigdy zaś w odwrotnym.

Można by więc zapytać, jaką postać ze wszystkich możliwych otrzymamy, jeśli wytworzymy w jakikolwiek sposób najmniej trwałą np. postać i zostawimy ją samej sobie. Zdawałoby się, że powinna się utworzyć postać w danych warunkach najtrwalsza t. j. ostatnia w szeregu wzmiankowanym. Doświadczenie jednak wskazuje, jak to już skonstatowali w pojedynczych wypadkach rozmaici badacze, a ja podałem w formie ogólnej*), że w takich warunkach należy przedewszystkiem doszukiwać się postaci bezpośrednio po pierwszej najmniej trwałej, nie zaś najtrwalszej.

Przykłady, stwierdzające to prawo, znajdujemy wszędzie. Za pomocą reakcji strącania np. otrzymujemy zawsze z początku roztwór przesycony który dopiero później, nieraz po dłuższym przeciągu czasu (np. przy strącaniu soli potasu za pomocą kwasu winnego), wydziela postać stałą. Jeśli możliwych jest kilka postaci stałych, to powstaje przedewszystkiem najmniej stała i najczęściej rozpuszczalna; dlatego w pierwszej chwili wszystkie osady strącają się w modyfikacji bezpostaciowej, i jeślibyśmy je natychmiast przefiltrowali, to w roztworze zostałyby znaczne ilości ciała strącanego. Przy działaniu chlorku rtęciowego na chlorek cynawy nie wydziela się odrazu rtęć metaliczna—ostatnie stadium reakcji—ale bez względu na duży nadmiar odczynnika odtleniającego, zawsze z początku otrzymujemy kalomel (chlorek rtęciawy). Tak samo przy działaniu środków utleniających na ciała, dające się utlenić, nie otrzymujemy odrazu produktu, zupełnie utlenionego, ale stadją przejściowe, nawet wtedy, kiedy te ostatnie prędzej się utleniają,

*) Zeitschr. f. phys. Chemie 22, 306. 1897.

niż pierwsze. Jako znany przykład przytoczę utlenianie alkoholu kwasem chromowym: otrzymujemy przede wszystkim aldehyd, chociaż utlenia się on daleko łatwiej, niż sam alkohol, gdyż łączy się już z tlenem powietrza (alkohol bez fermentu lub katalizatora z nim się nie łączy).

Z prawa tego wynika, że reakcje analityczne, zachodzące zwykle w roztworach bardzo szybko, jako reakcje jonów, wymagają jednak dłuższego czasu, o ile chodzi o dokładność ilościową. Każdemu nauczycielowi znaną jest potrzeba przestrzegania uczącego się, aby nie szczędził niezbędnego do pracy jego czasu, oraz niechęć jego do stosowania się do tych rad. Zrozumiawszy wyłuszczoną przez nas zasadę reguły powyższej, nauczyciel skuteczniej będzie mógł wpłynąć w tym kierunku na uczącego się, ten zaś ostatni znacznie ochotniej usłucha rady, której zasadę rozumie.

ROZDZIAŁ V.

Mierzenie ciał.

1. Uwagi ogólne.

Wraz z rozpoznaniem ciała, które często nie może się obyć bez uprzedniego odosobnienia jego składników, zadanie analizy jakościowej jest skończonym. Jeśli jednak chodzi o to, *ile* każdego ciała mamy w danej mieszaninie, to mamy przed sobą zagadnienie nowe — *mierzenie* masy ciał.

Podobnie jak przy rozpoznawaniu ciał, mierzenie ich nie zawsze musi być poprzedzone przez oddzielenie, przeciwnie, często można oznaczyć ilość ciała,

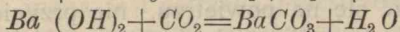
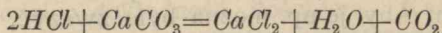
kiedy stanowi ono część składową mieszaniny. Często nawet spotykamy się z zagadnieniem analizy ilościowej, polegającej na tem, aby określić zawartość określonego ciała w danej próbie, nie zwracając uwagi na obecność ciał innych. Należy więc rozpatrzyć osobna metody ilościowego oznaczania ciał po uprzednim oddzieleniu i bez oddzielania.

Aby można było łatwo i dokładnie oznaczyć ilościowo dane ciało, musi ono odpowiadać niektórym warunkom. Aby je np. można było zważyć, musi ono nie zmieniać się na powietrzu, nie przyciągać wody, i, o ile to jest możliwe, być wytrzymałym na temperaturę czerwonego żarzenia się, nie zmieniając się chemicznie. Rozumie się, że z ciał istniejących tylko niewielka ilość odpowiada tym warunkom. Ze względu na to w chemji analitycznej prawo stałych stosunków wagowych znajduje zastosowanie bardzo rozległe. Związek, nie dający się ilościowo oznaczyć, przeprowadzamy w inny, posiadający pożądaną dla nas własność, i wyliczamy ilość pierwszego z oznaczonej ilości drugiego według prawa, że stosunek ilości ciała pierwotnego do ilości ciała, zeń otrzymanego, jest stałym. Stosunek ten daje się obliczyć za pomocą prawa o ciężarach związkowych, według którego wszystkie związki chemiczne powstają z pierwiastków, wziętych w ilościach stosunkowych, charakterystycznych dla każdego pierwiastku; ilości te nazywamy ciężarami atomowymi. Sumę ciężarów atomowych w danym związku nazywamy jego ciężarem związkowym, stosunek zaś ciężarów związkowych dwóch ciał, z których jedno można otrzymać z drugiego, stanowi stosunek użytej ilości ciała pierwszego do ilości ciała z niego otrzymanego.

Stąd, znając ciężary atomowe pierwiastków i równanie z wzorami dla danej reakcji, możemy zawsze obliczyć współczynnik przemiany, który sprowadza ilość

ciała czystego do ilości ciała, z niego otrzymanego, i naodwrot.

Nie jest niezbędna, aby ciało nowe wogóle zawierało część składową ciała pierwotnego. Można np. wyliczyć ilość kwasu solnego w danym roztworze, jeśli podzielać nim na nadmiar marmuru, przeprowadzić powstały kwas węglany bez straty do wody barowej i zważyć w końcu strącony węglan baru. Zgodnie z równaniami:



widzimy, że z dwóch cząsteczek HCl utworzyła się jedna cząsteczka $BaCO_3$; stąd według ciężarów we wzorach: $2HCl=72,92$ i $BaCO_3=197,04$ można wyliczyć współczynnik przemiany. Równa się on:

$$\frac{72,92}{197,04} = 0,3701$$

i przez niego trzeba pomnożyć ilość węglanu baru, aby oznaczyć ilość kwasu solnego.

Cośmy powiedzieli o ważeniu, da się zastosować w ten sam sposób do każdego innego rodzaju oznaczania ilościowego; i dlatego tyle jest rozmaitych metod mierzenia ciał. Musimy dodać, że niżej, wszędzie, gdzie się okaże potrzeba, przypuszczamy uprzednią przemianę ciała pierwotnego na inne, dające się ilościowo oznaczyć. Między możliwymi przemianami będziemy wybierali takie, które dają się skutecznie łatwo i dokładnie; zachodzi także nieraz potrzeba sprawdzania identyczności współczynnika teoretycznego z doświadczalnym za pomocą odważonych ilości ciała pierwotnego. Wszystkie bowiem metody, nie odpowiadające temu warunkowi identyczności obu współczynników (następują wtedy widocznie reakcje uboczne), są niepewne i muszą być zarzucone, względnie używane tylko w braku innych, lepszych.

2. Ciała czyste chemicznie.

Po oddzieleniu ciał ilość ich najprościej i najdokładniej daje się oznaczyć za pomocą *ważenia*. Za pomocą wagi określamy coprawda bezpośrednio tylko siłę, z jaką ziemia przyciąga do siebie przedmiot ważony; wiemy jednak, że masa przedmiotu znajduje się w stosunku prostym do tej siły, a więc oznaczenie masy możemy zastąpić przez ważenie. Z drugiej strony w stosunku prostym do masy zmieniają się i inne własności, szczególnie objętość i ilość energii chemicznej; stąd wszystko to co nazywamy „ilością materji“ daje się oznaczyć zupełnie dokładnie za pomocą ważenia.

Zamiast ważenia można się posługiwać wymierzaniem innych własności, proporcjonalnych do masy, a więc przede wszystkim *objętością*, której oznaczenie bywa częste prostsze, niekiedy zaś nawet dokładniejsze od ważenia.

Przy *gazach* wogóle lepiej jest oznaczać objętość, niż ważyć, gdyż tutaj ciężar stanowi tylko drobny ułamek ciężarów naczyń niezbędnych do ważenia, tak, iż błędy ważenia wywierają znaczny wpływ na rezultaty. Niepoślednią zależność od ciśnienia i temperatury uwzględniamy zazwyczaj, obrachowując objętość normalną przy 0° i 76 cm. słupa rtęci według wzoru:

$$v_0 = \frac{pv}{76(1 + 0,00367t)}$$

(p —oznacza tu ciśnienie w centm. słupa rtęci). Z objętości v_0 wyliczamy ciężar, mnożąc ją przez ciężar jednostki objętości gazu. Przy rachunkach dokładnych należy zwrócić uwagę na to, że słup rtęci o 76 cm. nie jest jeszcze zupełnie ścisłym określeniem ciśnienia normalnego, gdyż ciśnienie w ten sposób określone

zależy jeszcze od natężenia siły ciężkości. Innemi słowy, ciężar zredukowanej jednostki objętości gazu jest zależny od szerokości geograficznej i od wysokości poziomu morza. To też rozsądniej byłoby zarzucić to przestarzałe określenie ciśnienia normalnego i zastąpić je określeniem w miarach absolutnych

Oznaczanie objętościowe *ilości cieczy* nie wymaga uwzględnienia ciśnienia atmosferycznego z powodu nieznacznej ich ściśliwości i małych wahań ciśnienia; trzeba tylko uwzględnić temperaturę. Wpływ ten jednak nie daje się uogólnić, to też dla każdej cieczy musimy oddzielnie oznaczyć jej współczynnik rozszerzalności przy ogrzewaniu. Zresztą przy oznaczaniu cieczy w naczyniach bierzemy pod uwagę właściwie tylko pozorne rozszerzenie się pod wpływem ciepła t. j. różnicę między rozszerzaniem się cieczy i naczynia. Za pomocą tej wartości, znanej nam już uprzednio, sprowadzamy spostrzeżoną objętość do temperatury, dla której oznaczona jest gęstość cieczy, albo oznaczamy gęstość cieczy przy rozmaitych temperaturach; iloczyn gęstości przez objętość daje nam ciężar.

Dla ciał stałych metody objętościowej nie używamy nigdy, gdyż nie posiadają one własności wypełniania danej próżnej przestrzeni, co właśnie tak ułatwia oznaczanie objętościowe gazów i cieczy. Robione przygodnie próby oznaczania ilości osadów bez wymywania w zasadzie sprowadzają się do oznaczania objętościowego (postępowanie polegało na oznaczeniu z jednej strony przeciętnego ciężaru właściwego osadu + cieczy, z drugiej cieczy bez osadu). Ujemną stroną tej metody są niedokładne rezultaty, co pochodzi stąd, że ciężar właściwy osadów, wprowadzony do rachunku, jest zmienny i zależy od adsorpcji w sposób niemożliwy do zbadania.

3. Mieszaniny dwóch ciał.

Ilościowe oznaczenia w jednorodnych mieszaninach dwóch ciał znanych, szczególnie w roztworach, dają się stale uskutecznić bez oddzielania. W tym celu należy oznaczyć stopniowania pewnej własności, która dla obudwu ciał ma różną wartość, w możliwie większej ilości mieszanin o składzie ilościowym znanym, aby można było za pomocą interpolacji oznaczyć wartości pośrednie; z wartości dla własności tej, otrzymanej ze spostrzeżenia w mieszaninie, można, opierając się na zebranych uprzednio danych, oznaczyć stosunek ilościowy obu składników.

Zależność wartości danej własności od składu ilościowego mieszaniny nie koniecznien musi być nam znaną w formie ściśle matematycznej. Wystarcza tutaj empiryczne streszczenie danych liczebnych w jakimkolwiek wzorze interpolacyjnym, albo jeszcze lepiej—krzywa, której odcięte oznaczają skład ilościowy mieszaniny (np. w procentach ogólnej ilości), rzędne zaś—wartości liczebne danej własności. Otrzymujemy w ten sposób w wypadku ogólnym krzywą o dowolnym kształcie, w niektórych nawet razach—prostą, łączącą końce rzędnych, odpowiadających czystym ciałom. Prosta ta oznacza, że zjawisko zmieszania nie wpłynęło zupełnie na indywidualne wartości danej cechy w obudwu składnikach; innymi słowy, wartość liczebna cechy danej w mieszaninie jest sumą dwóch wartości liczebnych tej cechy w obu składnikach. Cechę taką nazywamy dodajną (additiv).

Ponieważ niektóre własności zbliżają się w charakterze swoim mniej lub więcej do dodajnych, więc często skuteczniej jest wykreślić krzywą interpolacyjną nie wartości liczebnych danej cechy, lecz odchyleń ich od wartości, jakiebyśmy otrzymali, gdyby cecha ta była dodajną; wyniki w ten sposób otrzymane będą daleko dokładniejsze.

Ciecze, jakieśmy zaznaczyli, posiadają rzadko własności dodajne, w gazach natomiast własności te spotykają się najczęściej. Można zatem oznaczyć ilościowy skład mieszaniny dwóch gazów za pomocą wymierzenia jakiegokolwiek jej cechy, której wartości liczebne znane są tylko dla każdego z osobna. Ze względów technicznych posługujemy się w tym celu najchętniej ciężarem właściwym.

Oznaczania stosunku ilościowego za pomocą wymierzenia danej własności są tym dokładniejsze, im dokładniejszym jest samo wymierzenie i im większą jest różnica między wartościami dla obu ciał. To też najdogodniejszym jest wypadek krańcowy, kiedy wartość cechy dla jednej części składowej jest równa zeru t. j. tylko jedna część składowa posiada daną cechę. Wymierzona wtedy wartość tej cechy dla mieszaniny jest prawie albo nawet zupełnie dokładną miarą stosunkowej ilości tego z dwóch ciał, które tę cechę posiada. Z własności takich, które nazwiemy *szczególnymi* w przeciwstawieniu do *ogólnych*, wymienimy: skrętność płaszczyzny polaryzacji światła, barwę, przewodnictwo elektryczne i inne; wszystkie one nadają się specjalnie do ilościowych oznaczeń, to też często są w tym celu używane.

Własności ogólne, posiadające skończoną wartość dla wszystkich ciał, nie pozwalają, jakieśmy nadmienili, przy innych warunkach jednakowych na tak dokładne ilościowe oznaczenie; skład bowiem mieszaniny (ściśle lub tylko przybliżenie) zmienia się tylko wraz z *różnicą* między wartością liczbową dla mieszaniny i między wartością dla czystej części składowej. I te jednak własności znajdują często zastosowanie, szczególnie, jeśli się dają wykonać łatwo i dokładnie.

Między własnościami ogólnymi, jakimi się w tym celu posługujemy, pierwsze miejsce zajmie *ciężar właściwy*, który daje się bardzo dokładnie oznaczyć za pomocą piknometru, jak również bardzo szybko i ła-

two za pomocą areometru. Ponieważ własność ta prawie nigdy nie jest czysto dodajną (str. 103) (szczególniej znaczne odchylenia wykazują roztwory wodne), więc ilościowe oznaczenie danej mieszaniny dwóch ciał musi być poprzedzone przez szereg oznaczeń dla różnych mieszanin tych dwóch ciał o składzie znanym i przez odpowiednią interpolację. Temperatura ma bardzo znaczny wpływ na ciężar właściwy i dlatego musi być ściśle uwzględniona: najlepiej jest pracować przy temperaturze zupełnie określonej.

Z innych własności ogólnych wymienimy jeszcze współczynnik załamania światła, oznaczenie którego jest również często stosowane, jak oznaczenie ciężaru właściwego. Wymierzanie jego jest jednak daleko mniej dogodne i dokładne. Z innych własności, używanych w tym samym celu, wymienimy: punkt wrzenia albo ciśnienie pary, punkt topliwości, współczynnik rozszerzalności, tarcie wewnętrzne, przewodnictwo elektryczne i t. d.

4. Analiza pośrednia.

Obok postępowania fizycznego, opartego na oznaczaniu ilości obu ciał w mieszaninie za pomocą wymierzania wartości dla pewnej cechy, stosujemy także postępowanie chemiczne. Polega ono na przeprowadzeniu danej mieszaniny, po uprzednim jej zważeniu, w inną lub w ciało jednorodne. Ze zmiany w ciężarze, stąd zaszłej, można wnioskować o składzie ilościowym mieszaniny zupełnie tak samo, jakśmy wyłożyli w ustępie poprzednim. Stosunek przytym między zmianą w ciężarze i składem ilościowym jest liniowym, gdyż ciężar jest własnością czysto dodajną.

Jeśli mamy np. mieszaninę chlorku potasu i chlorku sodu, to możemy skład jej określić, przeprowadza-

jąc chlorki w siarczany. Z ciężarów atomowych obliczamy że 1g chlorku sodu daje 1,2147g siarczanu, podczas gdy 1g chlorku potasu może dać tylko 1,1683g; mieszanina obu soli musi mieć ciężar pośredni. Niech ciężar ten będzie 1,2015, więc $\frac{1,2147-1,2015}{1,2147-1,1683}=0,285$

będzie ułamkiem, przedstawiającym ilość chlorku potasu w danej mieszaninie.

Według tej zasady dają się nakreślić liczne jeszcze wzory analizy pośredniej. Postępowanie to posiada obok stron dodatnich tę ujemną, że błędy w doświadczeniu wzrastają w mniejszym lub większym stopniu. W powyższym przykładzie, źle wybranym, cała różnica maksymalna, jaka zajść może, wynosi 0,0464g na 1g substancji pierwotnej, błąd w ważeniu odbija się więc 22 razy silniej na wyniku ostatecznym. Jeśli tedy zachodzi konieczność zastosowania analizy bezpośredniej, to postępowanie należy przede wszystkim pokierować w ten sposób, aby różnica w ciężarze (albo ogólnie różnica we własności) dla dwóch ciał nowych, otrzymanych z dwóch pierwotnych w mieszaninie, była jaknajwiększą.

Zamiast bezpośredniego ważenia można oznaczenie ilościowe wykonać za pomocą innych metod fizycznych albo chemicznych. Zasada postępowania pozostaje jednak ta sama.

5. Mieszaniny 3-ch ciał i więcej.

Oznaczania ilościowe w takich mieszaninach dają się uskutecznić bez uprzedniego oddzielenia tylko wtedy, kiedy ciało, ilość którego chcemy oznaczyć, posiada pewną „szczególną własność“ (str. 104), z wartości której możemy wnioskować o ilości tego ciała. Stosowanie jednak tej metody musi być zawsze po-

przedzone przez zbadanie, czy stosunek między wartością liczebną własności danego ciała i ilością tego ciała nie zmienia się wskutek obecności ciał innych. Byłoby np. zupełnie błędnym, gdybyśmy chcieli obrać sobie z przewodnictwa elektrycznego roztworu chloru sodu w mieszaninie wody i alkoholu ilość tej soli według tablicy, ułożonej dla roztworów czysto wodnych. Choć bowiem alkohol sam elektryczności nie przewodzi, wpływa on jednak znacznie na przewodnictwo roztworów wodnych, do których go dodamy; w ten sposób stosunek między przewodnictwem i ilością soli w roztworze zupełnie się zmienia.

Tylko w tych wypadkach, kiedy żadne z innych obecnych ciał nie wywiera podobnego wpływu, można używać metody tej z korzyścią. Można by co prawda oznaczyć wpływ ciała obcego i utworzyć nawet tablice, wpływ ten uwidoczniające; połączone by to było jednak z niepomiarowo dużą pracą i uprzednią znajomością ilości ciała obcego, co znowu wymaga często osobnej analizy.

To też wypadki, w których metoda powyższa może być zastosowaną w praktyce, nie są zbyt częste; ponieważ zaś wzmiankowana wyżej własność szczególna nigdy prawie nie jest zupełnie niezależną od obecności ciał obcych, więc metoda ta nie jest bardzo dokładną. Przykłady: oznaczanie cukru trzcinowego ze skrętności optycznej roztworu oraz rozmaite analizy kolorymetryczne. Właśnie w tym ostatnim wypadku popełniano niejednokrotnie grube błędy, wskutek milczącego przypuszczenia, bez sprawdzania zresztą, że ciała obce nie posiadają żadnego wpływu na własności danej mieszaniny, gdy tymczasem w rzeczywistości wpływ ich jest znaczny.

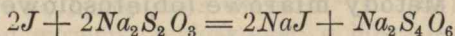
6. Metody miarowe (objętościowe).

Dla wyznaczenia w złożonych mieszaninach jednej tylko części składowej znacznie dokładniejszymi

i rozmaitszemi od fizycznych są metody chemiczne. Polegają one na tej zasadzie, że ciało, jakie chcemy wyznaczyć, poddajemy reakcji chemicznej przez dodanie odpowiedniego odczynnika w ten sposób, że zupełne zużycie ciała pierwotnego albo pierwszą kroplę nadmiaru ciała dodanego możemy poznać za pomocą jakiegokolwiek oznaki charakterystycznej. Warunek, aby żadne z innych ciał danej mieszaniny nie wywierało podobnego wpływu (str. 107), daje się tutaj osiągnąć daleko łatwiej (należy w tym celu rozwiązać zagadnienie, jakie reakcje chemiczne są w danych warunkach możliwe); stąd metody te znajdują zastosowanie bardzo szerokie. Oznaczenie ilościowe za pomocą tych metod polega na wymierzaniu ilości odczynnika, dodawanego do badanej cieczy dotąd, dopóki ciało dane nie zużyje się zupełnie. Ilość odczynnika najlepiej jest oznaczyć według objętości użytego roztworu (zawartość jego musi być uprzednio znana). To ostatnie postępowanie nie jest jednak charakterystyczną własnością metody, gdyż często, szczególnie przy oznaczeniach dokładnych, posługujemy się ważeniem zamiast oznaczania objętości roztworu odczynnika: wyniki bowiem są niezależne od temperatury.

Metody miarowe (objętościowe) można podzielić na dwie grupy: w jednych z nich koniec reakcji wskazuje zniknięcie ciała pierwotnego, w innych zaś nadmiar odczynnika. Metody drugiej grupy dzielą się znów na dwie podgrupy według tego, czy nadmiar odczynnika jest bezpośrednio dostrzegalny lub też czy należy dopiero dodać w tym celu ciało pomocnicze, t. zw. *indykator* (wskaznik).

Jako przykład z pierwszej grupy weźmiemy analizę jodometryczną. Według wzoru:



mocno zabarwiony wolny jod przeprowadzamy w jo-

dek sodowy, ściślej w bezbarwne jony jodu. Dodajemy więc tyle roztworu tiosiarczynu sodu o znanej zawartości, dopóki nie zniknie żółto-brunatna barwa wolnego jodu. Przejście ostatnich ilości wolnego jodu w jony staje się jeszcze lepiej widzialne, jeśli przeprowadzić jod uprzednio (za pomocą mączki) w znane błękitne połączenie jodu z mączką.

Z drugiej grupy za przykład może służyć oznaczenie żelaza za pomocą nadmanganianu potasu. Ten ostatni, dopóki tylko jest obecna sól żelazawa, przechodzi w bezbarwne związki: sól manganową i sól potasową. Wraz z użyciem soli żelazawej reakcja ustaje, na co wskazuje czerwona barwa nadmiaru nadmanganianu potasu.

Metoda powyższa daje się oczywiście stosować tylko wtedy, jeśli odczynnik posiada jakąś cechę charakterystyczną, widoczną dla oka (w poprzednim przykładzie czerwona barwa), która w toku reakcji znika. W braku takiej cechy posługujemy się metodą indykatorów (wskaźników).

Jako typowe przykłady metody tej wymieniamy alkalimetrię i acydometrię; polegają one na oznaczaniu ilości zasad, względnie kwasów w roztworze (ściślej—ilości jonów wodorotlenu, względnie—wodoru). Ponieważ ciała te obecności swej w roztworze uwidocznić bezpośrednio nie są w stanie, więc dodajemy w takich razach jakiegokolwiek barwnika, np. lakmusu, którego barwa zależy od tego, czy w cieczy jest nadmiar jonów wodorotlenu czy też wodoru. Z cieczą alkaliczną np. daje lakmus sól niebieską, w obecności jednak nadwyczał małego nadmiaru kwasu, barwnik lakmusowy przemienia się w wolny kwas o barwie cebulasto-czerwonej.

Zamiast zmiany barwy można się posługiwać, jako cechą widoczną dla oka, powstawaniem albo znikaniem osadu i innymi podobnymi zjawiskami. Jeśli wskaźnik nie nadaje się do mieszania z cieczą badaną,

wtedy umieszczamy kroplę jego na odpowiednim tle (np. białym talerzu porcelanowym dla reakcji barwnych) i po stopniowym dodawaniu odczynnika dodajemy do wskaźnika małe ilości cieczy badanej aż do chwili, kiedy nastąpi reakcja wskutek nadmiaru odczynnika.

Roztwory używane przy analizie miarowej przyrządza się za przykładem F. Mohra w ten sposób, że ilość gramów odczynnika, odpowiadającą jego równoważnikowi (ciężarowi równoważnemu) rozpuszcza się w jednym albo kilku całych litrach cieczy. Jeśli liczbę, oznaczającą ilość zużytych centymetrów sześciennych roztworu, pomnożymy przez równoważnik ciała oznaczanego, to otrzymamy odrazu ilość tego ciała, wyrażoną w miligramach (względnie w ułamkach miligrama, o ile odczynnik był rozpuszczony w kilku litrach). Jak widzimy, w ten sposób rachunek się znakomicie upraszcza. W niektórych tylko wypadkach, kiedy należy wykonywać dużo jednakowych analiz, szczególnie dla potrzeb technicznych, przyrządza się także roztwory w ten sposób, że jeden centymetr sześcienny odczynnika odpowiada jednemu, dziesięciu albo stu miligramom albo w końcu jakiej innej okrągłej liczbie miligramów ciała oznaczanego.

CZEŚĆ DRUGA.

ZASTOSOWANIA.

Aby prawa i reguły, podane w pierwszej części poglądowo przedstawić i sposób ich zastosowania wyjaśnić, opracowałem poniżej szereg ciał pod względem ich własności analitycznych. Nie stawiałem sobie przytym bynajmniej za zadanie uczyć początkującego chemji analitycznej, jako takiej; owszem, przewidzieć można, że dość długo jeszcze czekać na siebie każe przeniknięcie świeżo osiągniętych zdobyczy naukowych do nauczania początkowego praktyki chemicznej*). Na razie zatym musimy wziąć pod uwagę tę okoliczność, że czytelnik książki niniejszej będzie miał zamiar nie tyle nauczenia się z niej chemji analitycznej, ile raczej poddania głębszej rozwadze praktycznych swych wiadomości, ze względu na ich naukowe uzasadnienie, żeby mógł je potym swobodniej i pewniej zastosowywać. A taki cel nie wymaga wyczer-

*) Tymczasem (1894—1897) zawiadamiano mię niejednokrotnie o zadawalających wynikach tej innowacji.

pania całkowitego materiału, o co mi też zupełnie nie szło; starałem się jedynie nie przeoczyć ani jednego z typowych i charakterystycznych wypadków.

Podział przedmiotu zachowałem zwykły—podług grup, otrzymanywanych przy analizie. Jako na rzecz zasadniczo nową i, o ile mi się zdaje, mogącą mieć bezpośrednio zastosowanie przy nauczaniu, chciałbym położyć nacisk na uwzględnienie stanu jonowego, jaki może przyjąć poszukiwany składnik. Jeżeli przyswoimy sobie gruntownie dawniej*) już wyłuszczone punkt widzenia, mianowicie, że reakcje analityczne z bardzo nielicznymi wyjątkami są *reakcjami jonów*, to tym samym ułatwimy sobie orjentowanie się wśród faktów z dziedziny chemii analitycznej, któremu praktycznego zastosowania nawet ten nie odmówi, kto w teorii dysocjacji elektrolitycznej widzi innowację wątpliwą i naganną.

*) Zeitschr. f. phys. Chemie, 3, 596. 1889.

ROZDZIAŁ VI.

Jon wodoru i wodorotlenu.

1. Kwasy i zasady.

Związki, których roztwory wodne zawierają wodor w postaci jonu, nazywamy kwasami, zawierające zaś wodorotlen w tej postaci—zasadami. Jakościowo poznać je można po zmianach, jakie wywołują w zabarwieniu pewnych barwników; stąd reakcji takich używają jako wskaźnika przy objętościowym oznaczaniu ilościowym jonu wodoru, czyli kwasów, i jonu wodorotlenu czyli zasad.

Żeby barwnik mógł mieć zastosowanie jako wskaźnik, powinien być natury albo kwaśnej, albo zasadowej, i powinien w stanie niedysocjowanym posiadać barwę inną, niż w stanie jonowym (jonów). Dalej, nie może on być mocnym kwasem (lub zasadą), gdyż wtedy już w stanie wolnym rozpadłby się na swe jony i przy zobojętnianiu barwa jego nie ulegałaby żadnej zmianie. W istocie, przy zobojętnianiu kwasu mocnego, tylko wolne jego jony wodoru razem z wodorotlenem zasady idą na wytworzenie się wody, podczas gdy anjon nie ulega żadnej zmianie. Tymczasem słaby kwas istnieje w roztworze przeważnie nie w postaci jonu, lecz jako niedysocjowana czą-

steczka, i dopiero przez zobojętnienie, t. j. przez przejście w sól obojętną powstają zeń jony, gdyż sole obojętne nawet słabych kwasów są dysocjowane w stopniu nader znacznym.

2. Teorja wskaźników.

Własności wskaźnika zależą zresztą zasadniczo od stopnia jego dysocjacji. Jeśli jest on kwasem bardzo słabym (do wskaźników zasadowych stosują się zupełnie analogiczne rozważania), to nawet umiarkowanie lub jeszcze słabiej dysocjowane kwasy już w minimalnym nadmiarze oddają mu swój wodór, wywołując zjawisko barwne, odpowiadające przejściu od stanu jonu do stanu cząsteczki niedysocjowanej. Takie więc wskaźniki będą czułe i odpowiednie do oznaczania nawet dość słabych kwasów (jak kwas octowy). Natomiast można je używać z mocnymi tylko zasadami, ponieważ ze słabymi mogą one dawać jedynie sole nietrwałe, ulegające pod działaniem wody rozkładowi hydrolitycznemu (str. 65), zatym owe zjawiska barwne, polegające na powstawaniu jonów, wskaźniki te wykazują ze słabymi zasadami tylko niezupełnie i niewyraźnie. (Dobrym przykładem bardzo słabego wskaźnika służyć może fenolftaleina, która jest bezbarwną, jako cząsteczka, jako jon zaś—mocno czerwoną.) Roztwór przez zasadę na czerwono zabarwiony, zawiera sól fenolftaleiny, t. j. jej jony, i po zobojętnieniu minimalnym nadmiarem kwasu wolnego zostaje odbarwiony, gdyż powstaje bezbarwna, niedysocjowana cząsteczka fenolftaleiny. (Amoniak zato jest już zbyt słabą zasadą, by zeń i z fenolftaleiny w bardzo rozcieńczonych roztworach powstać mogła sól normalna, a właściwie jej jony; owszem, potrzeba znacznego nadmiaru amoniaku, by przeważyc działanie hydrolityczne wody, i dlatego zmiana barwy w o-

becności soli amoniakalnych staje się niewyraźną i występuje dopiero przy znacznym nadmiarze zasady. W *acydymetriji* zatem, zwłaszcza słabszych kwasów, w której do zubożenia można wybierać dowolną zasadę i wybiera się jedną z mocniejszych (woda barowa nadaje się najbardziej), fenolftaleina jest doskonałym wskaźnikiem; zato przy alkalimetriji jest ona nieodpowiednią, gdyż zastosowanie jej ogranicza się bardzo mocnymi zasadami.

Na przeciwnym krańcu w szeregu więcej znanych wskaźników stoi pod względem zastosowania oranż metylowy. Jest to kwas o średniej mocy, którego jony są zabarwione na żółto, podczas gdy niedysocjowana cząsteczka jest czerwona. Czysty roztwór wodny tego kwasu jest już sam przez się znacznie dysocjowany, posiada zatem barwę mieszaną. Przez dodanie odrobiny mocnego kwasu, dzięki masowemu działaniu jonu wodoru (str. 62), dysocjacja się zmniejsza i barwa nierozłożonej cząsteczki zaczyna przeważać.

Dodajmy teraz oranżu metylowego do cieczy zasadowej, a powstanie sól i wystąpi żółte zabarwienie jonu. Jeżeli zubożymy mocnym kwasem, to o ile jest nadmiar jonów wodoru, nastąpi dopiero co opisane zjawisko i zabarwienie ulegnie zmianie. Jeżeli zaś przeciwnie, kwas jest słaby, t. j. słabo dysocjowany (przyczem dysocjacja maleje jeszcze dzięki powstaniu w cieczy soli obojętnej), ilość jonów wodoru przy przekraczaniu punktu zubożenia jest zbyt nieznaczna, by mogła powstać widoczna ilość niedysocjowanych cząsteczek oranżu metylowego, i czerwone zabarwienie występuje stopniowo dopiero po dodaniu znacznej ilości odczynnika: reakcja staje się niewyraźną. Do mianowania zatem pierwszego lepszego kwasu, oranż metylowy się nie nadaje.

Jeżeli natomiast chodzi o mianowanie zasad, nawet słabych, to oranż metylowy jest wskaźnikiem odpo-

wiednim; dzięki bowiem swemu wybitnie kwaśnemu charakterowi, barwnik ten nawet z zasadami bardzo słabymi daje sole, które woda rozkłada hydrolitycznie w stopniu nieznacznym; a zatym wywołuje zmiany wyraźne nawet w tych wypadkach, gdzie mniej kwaśne wskaźniki zawodzą*).

Pozostałe kwaśne wskaźniki leżą między temi dwoma krańcowymi, i podług tego można sądzić o ich zastosowaniu.

Całkiem analogiczne rozważania dają się zastosować do wskaźników zasadowych. Do mianowania kwasów słabych odpowiednim jest jedynie mocniej dysocjowany wskaźnik, gdy tymczasem słabe zasady wymagają jaknajmniej zasadowego wskaźnika.

Pomimo to nie należy ani tu, ani przy wskaźnikach kwaśnych dochodzić do krańcowości w wyborze jaknajbardziej dysocjowanych wskaźników, gdyż wskaźnik w tym samym stopniu dysocjowany, co i najmocniejsze kwasy (kwas solny, azotowy) w cieczy kwaśnej i alkalicznej *w ogóle nie da żadnej różnicy w zabarwieniu*. W istocie, w roztworze kwaśnym jest on już, praktycznie rzecz biorąc, zupełnie dysocjowany, a zatym anjony jego znajdują się już w stanie wolnym, a nie wstępują weń dopiero dzięki utworzeniu soli. Ponieważ stosownie do tego anjony nie ulegają żadnej zmianie przy zobojętnianiu, więc nie mogą też zmieniać swej barwy. Przykładami w tym wypadku służyć mogą kwasy mocne: pikrynowy, nadmanganowy, które zarówno w kwaśnym roztworze, jak i w alkalicznym dają jednakowe zabarwienie.

*) Nieco odmienne zdanie o zmianie zabarwienia oranżu metylowego wypowiedział Küster (Ztchr. f. anorg. Ch. 13, 127. 1896), o czym nadmienić tu uważam za swój obowiązek.

3. Obecność kwasu węglowego.

Pewne trudności przedstawia w acydymetrii ta okoliczność, że dzięki zetknięciu się z powietrzem atmosferycznym, znajdujący się w nim kwas węglowy może działać na cieczce zasadowe i zmieniać ich miano. Póki chodzi o oznaczanie kwasów słabych, należy to źródło błędów stanowczo usuwać; powinno się tedy starannie zabezpieczać cieczce alkaliczne przeznaczone do mianowania od najmniejszego zetknięcia z kwasem węglowym atmosferycznym, (np. za pomocą rurek z sodowapnem), i używać najlepiej wody barowej, gdyż ona nie może zawierać w sobie wolnego kwasu węglowego i przytym daleko słabiej działa na szkło flaszek niż ług potasowy lub sodowy.

Jeżeli zaś mamy do czynienia z kwasami mocnymi, to można działanie kwasu węglowego, który jest kwasem bardzo słabym, uczynić nieszkodliwym przez użycie jako wskaźnika kwasu średniej mocy. Najodpowiedniejszym w tym wypadku jest oranż metylowy i nim można mianować nie tylko alkalja, zawierające kwas węglowy, ale wprost sole kwasu węglowego; przytym przejście jest tym wyraźniejsze, im bardziej stężonym jest roztwór. Głębiej rozważając zachodzące tu stosunki równowagi, można się łatwo przekonać o prawdziwości tej ostatniej uwagi, wystarczy jednak już chyba wskazać na to, że w miarę rozcieńczania wszystkie kwasy zbliżają się do siebie co do stopnia dysocjacji, że zatym różnice w dysocjacji, z których wynika to lub inne postępowanie w miarę rozcieńczania kwasów, stopniowo się zacierają.

Podobnie, jak kwas węglowy, zachowuje się siarkowodor, tylko że jego stała dysocjacji jest nieco większą i stąd kwaśne jego własności są cokolwiek znaczniejsze.

4. Kwasy wielozasadowe.

Podczas gdy kwasy jednozasadowe, nawet stosunkowo słabe, przy mianowaniu dają wyraźne zmiany zobarwienia, niektóre kwasy wielozasadowe o charakterze wybitnie kwaśnym przy zobojętnianiu wykazują niewyraźne przejścia, które wskazują na hydroлизę ich soli obojętnych.

Przyczyna tych uderzających zjawisk, których przykładem mogą służyć kwasy: siarkawy i ortofosforowy, tkwi we wspomnianej już *dysocjacji stopniowej* (str. 59), na skutek której rozmaite atomy wodoru kwasów wielozasadowych zdradzają bardzo różną dążność do przechodzenia w stan dysocjowany, mianowicie stopniowo co raz to mniejszą. Na zmianę barwy wskaźnika wpływa natomiast jedynie własność ostatniego, najsłabszego atomu wodoru, ponieważ pierwsze (lub pierwsze) zostały już usunięte przez pierwsze cząstki dodanej zasady. Jeżeli temu atomowi wodoru odpowiada bardzo mała stała dysocjacji, to kosztem jego zachodzi w roztworze wodnym hydroлиза (str. 64), a następstwem tego jest (patrz str. 115) niewyraźne przejście jednego zabarwienia w drugie. Tej samej okoliczności zawdzięczamy rozmaite zachowanie się kwasów wielozasadowych wobec rozmaitych wskaźników. Kwas fosforowy zachowuje się wobec oranżu metylowego, jako kwas jednozasadowy, t. j. tylko pierwszy atom wodoru kwasu fosforowego jest dostatecznie dysocjowany, by żółtym jonom kwasu mógł dostarczyć wodoru, niezbędnego do utworzenia czerwonej, niedysocjowanej cząsteczki. Natomiast wobec fenoltaleiny—kwasu daleko słabszego, zachowuje się kwas fosforowy, jako dwuzasadowy, gdyż wskaźnik ten, już przy daleko mniejszej koncentracji jonów wodoru, daje połączenie bezbarwne, niedysocjowane. Nakoniec trzeci atom kwasu fosforowego posiada tak

słaby charakter kwaśny, że odpowiednia sól alkaliczna w roztworze wodnym jest w dość znacznym stopniu hydrolizowaną (rozłożoną hydrolitycznie), i dlatego mianowanie wykonać się nie daje.

Podobnie objaśniamy ten fakt, że kwas węglowy można mianować fenoltaleiną, jakgdyby to był kwas jednozasadowy.

Ponieważ we wszystkich tych zjawiskach trzeba korzystać z nieznacznych stosunkowo różnic w dysocjacji, przeto przejścia barw są naogół mniej wyraźne, niż przy mocnych kwasach jednozasadowych, i przebieg reakcji zmienia się nieco wraz z rozcieńczeniem. Jeśli zachodzi potrzeba wykonywania tego rodzaju oznaczeń (czego się wogóle nie zaleca), to należy starać się o jaknajwiększe stężenie cieczy mianowanej. Okazuje się też pożytecznym mieć dla porównania pod ręką, w naczyniu podobnym do tego, które służy do analizy, próbkę cieczy, zawierającą wskaźnik, w której zachodzi reakcja w tych samych warunkach, i mianować aż do pojawienia się jaknajzgodniejszego odcienia w barwie.

Usiłowano przygodnie powyżej opisane zjawiska postawić w związku z budową niesymetryczną omawianych kwasów. Tymczasem występują one u niektórych kwasów, niewątpliwie symetrycznie zbudowanych, brak ich zaś u innych, również niewątpliwie zbudowanych niesymetrycznie. Przyczyny, powodujące większe lub mniejsze różnice między następującymi po sobie współczynnikami, są po części znane, na tym jednak miejscu wyłożone być nie mogą.

ROZDZIAŁ VII.

Grupa metalów alkalicznych.

1. Uwagi ogólne.

Metale: potas, rubid, cez, sól i lit istnieją w roztworach wyłącznie w postaci jonów jednowartościowych dodatnich i nie dają żadnych innych połączeń; metale te wykazują zatem zawsze właściwe ich jonom reakcje, i t. zw. reakcji anormalnych tutaj nie napotykamy. (Wodortlenki ich są w wodzie łatwo rozpuszczalne i dysocjowane w stopniu tak bardzo znacznym, że stanowią najmocniejsze znane zasady.) Ze zwykłymi odczynnikami strącającymi dają wyłącznie sole rozpuszczalne i po strąceniu wszystkich innych metalów zostają w roztworze; na tym polega ich oddzielenie od tamtych.

2. Potaz, rubid, cez.

Sole trudno rozpuszczalne dają metale alkaliczne z kwasami: krzemofluorowodorowym i chloroplatynowym. Pierwszy strąca zarówno jony potasu (rubidu i cezu), jak i sodu, nie nadaje się przeto do oddzielenia. Kwas chloroplatynowy daje z *K*, *Rb* i *Cs* sole trudno rozpuszczalne wzoru $Me_2 Pt Cl_6$, z *Na* i *Li*, natomiast łatworozpuszczalne. Żeby oddzielić potas od sodu, wyparowujemy do stanu syropu chlorki tych metalów z nadmiarem kwasu chloroplatynowego. Ponieważ zarówno chlorek sodu, jak i obezwodniony chloroplatynian tego metalu w alkoholu rozpuszczają się trudno, baczyć należy z jednej strony na to, by był nadmiar kwasu chloroplatynowego, z drugiej zaś—na to,

by osad pozostały po wyparowaniu na kąpeli wodnej nie wysechł zupełnie. Wyszuszony przy 110° stopniach chloroplatynian potasu zatrzymuje jeszcze ślady wody i dlatego nieco za wiele waży.

Nie znamy postępowania analitycznego do oddzielania potasu, rubidu i cezu; korzystają z różnej rozpuszczalności ich chloroplatynianów lub kwaśnych winianów, by skutecznie „frakcjonowanie” czyli przybliżone oddzielenie. Do analizy można tu zastosować jedynie postępowanie pośrednie, oznaczając np. najprzód chlorki a potem chloroplatyniany. Zastosowanie jednak tego postępowania wymaga, by tylko dwa składniki znajdowały się jednocześnie.

Potas można też oddzielać w postaci kwaśnego winianu, przez dodanie kwasu winnego. Z soli potasowej powstaje wtedy odpowiedni kwas wolny, który, jeżeli jest mocny, rozpuszcza osad (str. 78), to znaczy przeszkadza jego powstawaniu. Aby temu zapobiedz, albo czynią ten uwalniający się kwas nieszkodliwym przez dodanie octanu sodowego, albo zamiast wolnego kwasu winnego, stosują jako odczynnik strącający roztwór kwaśnego winianu sodu, przez co unika się powstawania wolnego kwasu. To ostatnie postępowanie zaleca się też dla tego, iż pozwala więcej jonów kwasu winnego przeprowadzić w roztwór, niż by to było możliwym przy użyciu wolnego kwasu winnego (słabo dysocjowanego), przez co rozpuszczalność powstającego kamienia winnego skuteczniej się zmniejsza. (Kamień winny w wysokim stopniu wykazuje objawy przesycenia.) Reakcję przeto należy wykonywać w roztworze jaknajbardziej stężonym i postawić go na czas dłuższy, od czasu do czasu mieszając.

(Obecność potasu wykrywamy za pomocą reakcji na płomieniu. Płomień potasu zawiera promienie fioletowe i czerwone i, badany przez szkło kobaltowe, które przepuszcza przeważnie te ostatnie promienie,

wygląda czerwono. Żółty płomień sodu, który nawet w minimalnych ilościach tego metalu, dla gołego oka zupełnie maskuje płomień potasu, przez szkło kobaltowe zostaje całkowicie zatrzymany. A zatem żółty płomień, spowodowany przez mieszaninę związków potasu i sodu, przez szkło kobaltowe wygląda czerwono, podczas gdy czysty płomień sodu jest niewidoczny.

Spektroskop w razie mieszaniny daje czerwone i fioletowe linje (ostatnie trudno dostrzegalne) potasu obok podwójnej linji żółtej sodu.

3. S ó d

(oznacza się ilościowo, ważąc otrzymaną przy analizie mieszaninę chlorków potasu i sodu, oddzielając pierwszy kwasem chloroplatynowym, przeliczając na chlorek potasu i odejmując od ogólnej sumy chlorków; resztą będzie chlorek sodu.

(Jakościowe wykrywanie sodu polega na zabarwieniu płomienia.) Ponieważ sól jest szeroko rozpowszechniona w przyrodzie, i zabarwienie płomienia jest nadzwyczaj czułe, należy zwracać uwagę na czas trwania reakcji. Ślady sodu, znajdujące się w kurzu, albo udzielające się palcom przy dotykaniu przedmiotów, dają krótkotrwałe zabarwienie; oznaczalne ilości związków sodu umożliwiają natomiast kilkuminutowe trwanie zjawiska.

4. Lit

Da je mocno czerwone zabarwienie płomienia i przy rozborze widmowym czerwoną linję obok pomarańczowo-żółtej. Światło litu, o mniejszej długości fali,

niż światło potasu, zostaje pochłanianym przez szkło kobaltowe. Reakcje litu przypominają bardziej ziemie niż metale alkaliczne. Daje on trudno rozpuszczalny węglan i fosforan; chlorek jego rozpuszcza się w bezwodnej mieszaninie eteru i alkoholu, co nie stosuje się do chlorków alkaliów, i, prażony na powietrzu wilgotnym, staje się alkalicznym, jak chlorki wapnia i magnezu. Z chlorkiem platynowym i kwasem winnym nie daje żadnego osadu.

Ilościowe oznaczanie skutecznia się w postaci fosforanu, Li_3PO_4 , strącając roztwór obojętnym fosforanem sodu (zwykły fosforan sodu więcej ług sodowy).

5. Amoniak.

W solach, powstających przez łączenie się amoniaku z kwasami, znajduje się jon amonu, NH_4 , zachowujący się pod wielu względami podobnie do jonu potasu. Zarówno ten jak i tamten dają trudno rozpuszczalny chloroplatynian i dwuwinię; sole amonu często są równopostaciowe z solami potasu.

W wodzie rozpuszcza się amoniak w postaci wodorotlenku amonu NH_4OH , który częściowo jest dysocjowany. Jego stała dysocjacji we wzorze

$$\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)v} = k \text{ wynosi } k = 0,000023,$$

jeżeli v wyrazimy w litrach; w roztworze $\frac{1}{10}$ - normalnym jest on dysocjowany w ilości do 1,5%, należy przeto do zasad słabszych. Nagrzewany w roztworze wodnym wodorotlenek amonu przechodzi w bezwodnik t. j. amoniak, który częściowo ulatnia się. Gotując, można wszystkie amoniak usunąć z roztworu wodnego; każdy pęcherzyk powietrza przedstawia dla

amoniaku próżnię, w której ciśnienie cząstkowe jego jest blizkim zera, tak iż gaz z cieczy natychmiast weń przenika, skąd dalej usunięty zostaje. Na tym polega oznaczenie amoniaku w solach jego: destyluje się go, dodawszy jakiej mocniejszej zasady i chwytą się w podstawiony zawczasu kwas. Do ilościowych oznaczeń bierze się odmierzoną ilość tego kwasu, uprzednio mianowanego, i mianuje się wodą barową jego niezobojętnioną resztę, używając przytym oranżu metylowego.

Amoniak posiada w wysokim stopniu własność tworzenia z innymi składnikami, zwłaszcza metalami, jonów złożonych o wzorze ogólnym $Me + n NH_3$, które często mają tę samą wartościowość, co i jony metalów same przez się. Te związki złożone nie wykazują w wypadku krańcowym ani reakcji metalu, ani amoniaku. Związki takie posiadają jednak różny stopień trwałości; z nich łatwiej rozkładające się są najtrwalsze w postaci soli; jako wolne zasady łatwiej się rozszczepiają na wodorotlenek metalu i amoniak. Przy ogrzaniu większość ich sama przez się wywiązuje amoniak z mniejszą lub większą łatwością; przy słabym prażeniu z alkalkami gryzącymi lub sodowapnem rozkładają się całkowicie i wszystkie azot ulatnia się w postaci amoniaku.

Charakterystyczny związek — jodek dwurzęciomonu ($NHg_2J + H_2O$) powstaje w postaci żółto-brunatnego osadu przy zmieszaniu roztworu alkalicznego jodku rtęciowego i potasowego K_2HgJ_4 (odczynnika Nessler'a) ze związkami amonu już w bardzo rozcieńczonym roztworze. Sól rtęciowa winna znajdować się w nadmiarze, gdyż inaczej powstają łatwiej rozpuszczalne związki amonowe, uboższe w rtęć, jak również ciecz winna posiadać dość mocny odczyn alkaliczny. Ponieważ mamy tu do czynienia nie ze zwykłą reakcją jonów, lecz z powstaniem ciała złożonego, zjawisko

przeto nie następuje momentalnie, i trzeba zmieszane ciecze postawić na czas pewien, póki działanie nie będzie zupełnie ukończonym.

ROZDZIAŁ VIII.

Ziemię alkaliczne.

1. Uwagi ogólne.

Pięć metalów: wapień, stront, bar, magnez i beryl tworzą jony dwuwartościowe, dodatnie; występują tylko samoistnie i jonów złożonych o jakiejś takiej trwałości między nimi nie znamy. Trzy pierwsze dają w wodzie zasady mocne mniej lub więcej rozpuszczalne, które są mniej więcej w tym samym stopniu dysocjowane, co i wodorotlenki alkaliów.

O dysocjacji pozostałych dwóch wodorotlenków niewiele da się powiedzieć, gdyż są one zbyt mało rozpuszczalne w wodzie, można wszakże z zachowania się soli magnezu wywnioskować to jeszcze, że jestto umiarkowanie mocna zasada, natomiast wodorotlenek berylu jest zasadą słabą, gdyż sole jego reagują kwaśno, co dowodzi, że są hydrolitycznie przez rozpuszczającą je wodę rozłożone. Ze względu na ogólne swe własności, beryl, metal o najmniejszym ciężarze atomowym, zbliża się do najbliższej grupy—metalów trójwartościowych, podobnie jak lit, metal alkaliczny o najmniejszym ciężarze atomowym, zdradza podobieństwo do metalów dwuwartościowych.

Wszystkie metale tej grupy dają trudno rozpuszczalne węglany i fosforany; trzy pierwsze również siarczany o słabnącej rozpuszczalności. Rozpuszczalność w wodzie siarczków wapnia, strontu i baru sto-

pniowo wzrasta, ulegają jednak one rozkładowi hydrolytycznemu w ten sposób, że zamiast dwuwartościowego jonu siarki S'' znajduje się w cieczy jon jednowartościowy HS' i wodorotlen OH' obok katjonu metalicznego. W razie odpowiedniego stosunku do ilości wody rozpuszczającej, wykryszalizowują się wodorotlenki. Siarczki magnezu i berylu ulegają tej hydrolyzie w tak znacznym stopniu, że wydziela się siarkowodór i strąca się trudno rozpuszczalny wodorotlenek.

2. W a p ń.

(Sole wapienne strącają się za pomocą węglanów, fosforanów i szczawianów.) Węglan wapnia strąca się zrazu jako bezpostaciowy i wtedy jest w wodzie znacznie rozpuszczalny; po jakimś czasie, szybciej w ciepłe, osad, przyjmując postać romboedryczną szpatu wapiennego, staje się krystaliczny i jednocześnie o wiele mniej rozpuszczalny. Osad rozpuszcza się z łatwością nawet w słabych kwasach, jak również podczas gotowania z roztworami soli amonowych, np. salmiaku, wydzielając przytym węglan amonu. (Węglan wapnia bezpostaciowy dzięki swej większej rozpuszczalności rozpuszcza się już w zimnym roztworze salmiaku;) to też sole wapienne w obecności dostatecznej ilości soli amonowej nie strącają się za pomocą węglanów.

(Szczawian wapnia jest związkiem bardzo trudno rozpuszczalnym.) Wolny kwas szczawowy niezupełnie strąca sole wapienne mocnych kwasów, gdyż szczawian wapnia rozpuszcza się w wolnym kwasie solnym lub azotowym. Szczawian amonu natomiast strąca dokładnie te sole nawet w obecności wolnego kwasu octowego; ostatni wprawdzie cokolwiek rozpuszcza czysty szczawian wapnia, lecz w obecności soli kwasu octowego i nadmiaru szczawianu rozpuszczalność

staje się znikomo małą, ponieważ pierwsza osłabia rozpuszczające działanie kwasu, ostatni—rozpuszczalność szczawianu wapniowego.

Strącony w postaci szczawianu wapnia ważymy albo w postaci węglanu wapnia po uprzednim słabym przepażeniu lub, co skuteczniejsza, w postaci tlenku po mocnym przepażeniu. Wykrycie jakościowe następuje po oddzieleniu baru i strontu również w postaci szczawianu.

Amoniak nie strąca soli wapniowych, gdyż jest on zbyt słabą zasadą. Ług natomiast potasowy lub sodowy, zwłaszcza nieco stężony, strąca trudno rozpuszczalny wodorotlenek wapnia. W czystej wodzie rozpuszcza się go 1 część na 500 części wody w przybliżeniu; w obecności alkaliów rozpuszczalność mocno się zmniejsza dzięki wzmożeniu się jednego z jonów, mianowicie wodorotlenku; w ten sposób w ługu blisko 10%-owym wapno praktycznie się nie rozpuszcza. Okoliczność ta ma znaczenie przy sporządzaniu ługów gryzących z węglanów alkalicznych za pomocą gotowania z wapnem.

W płomieniu Bunsena dają sole wapniowe, zwłaszcza poprzednio zwilżone kwasem solnym, żółto-czerwone zabarwienie, które, po rozszczepieniu przez pryzmat, daje widmo dość złożone.

3. Stront.

Stront strąca się w postaci siarczanu; zupełnemu oddzieleniu sprzyja dodanie alkoholu, w pewnym też stopniu nadmiar siarczanu strącającego. Ponieważ kwas siarczany jest znacznie mniej dysocjowany, niż solny i azotowy, więc ostatnie rozpuszczają w znacznym stopniu trudno rozpuszczalne siarczany, powodując powstanie kwasu siarczanego niedysocjowanego.

Zjawisko to z natury rzeczy najbardziej uderza w siarczanie wapnia, jako najbardziej z trzech siarczanów ziem alkalicznych rozpuszczalnym; gips doskonale rozpuszcza się w kwasie solnym. Lecz i w siarczanie strontu daje się zauważyć toż samo zjawisko; dobrze więc jest przy oddzielaniu tego ciała unikać nadmiaru mocnego kwasu i ciecz mieć obojętną albo zakwaszoną kwasem octowym. (Siarczan strontu przez ogrzewanie z węglanami rozpuszczalnymi z łatwością całkowicie przechodzi w węglan.) Prawa, którym podlegają tego rodzaju przemiany, dają się łatwo wyprowadzić z ogólnego prawa o równowadze. Przemiany te zawsze bywają zabopólne: zarówno jak siarczan pod wpływem węglanu rozpuszczalnego przechodzi w węglan, podobnież i rozpuszczalne siarczany węglan przeprowadzają w siarczan. Musi zatem między jonami SO_4 i CO_3 zachodzić pewien określony stosunek, przy którym nie może się odbywać żadna ze wspomnianych przemian. Musi to być ten stosunek, przy którym obiedwie trudno rozpuszczalne sole równocześnie rozpuszczają się w wodzie. Wistocie, w takim razie nie może oczywiście zachodzić żadnej przemiany wzajemnej, i koncentracje jonów SO_4 i CO_3 mają się do siebie jak odpowiednie iloczyny rozpuszczalności, gdyż ilość jonów Sr , wchodząca jako czynnik do obu iloczynów, w obu jest jednako. Prawo to nie traci swej mocy nawet w razie obecności węglanów i siarczanów rozpuszczalnych, i w tym wypadku przeto jony SO_4 i CO_3 muszą mieć się do siebie w tym samym co i poprzednio stosunku.

Wynika stąd, że nadmiar roztworu węglanu zupełnie nie będzie działał na stały węglan, jak również nie działa nadmiar roztworu siarczanu na stały siarczan. Jeżeli w ostatnim wypadku jest obecny jednocześnie węglan stały, to będzie on ulegał przemianie tak długo, dopóki nie ustali się w roztworze kryty-

czny stosunek obudwu jonów. Ilość lub stosunek ciała stałego nie gra tu żadnej roli.

Dla strontu brane pod uwagę rozpuszczalności są nader rozmaite, mianowicie rozpuszczalność siarczanu jest o wiele znaczniejsza, niż rozpuszczalność węglańu; zatem łatwiej zachodzi przemiana pierwszego, niż drugiego, i dla zachowania równowagi siarczan powinien posiadać w roztworze znaczną przewagę. Dla baru są w przybliżeniu równe obie rozpuszczalności, a zatem i ilości obudwu soli rozpuszczalnych w stanie równowagi.

Z roztworu rozcieńczonego siarczan strontu strąca się nie natychmiastowo, i na tym polega różnica w zachowaniu się strontu i baru, gdy strącamy rozcieńczonym roztworem siarczanu; nasycony roztwór gipsu przedstawia odpowiednią koncentrację. Nie należy mniemać, by siarczan tak wolno się wytwarzał; przeciwnie powstaje on natychmiast, o ile można wnosić z pomiarów przewodnictwa elektrycznego przy zmieszaniu roztworów rozcieńczonych wodorotlenku strontu i kwasu siarczanego. Mamy tu do czynienia raczej ze zwykłym zjawiskiem przesycenia. W płomieniu Bunzена daje stront zabarwienie purpurowo-czerwone, rozszczepiające się w spektroskopie na widmo dość złożone; linja błękitna jest szczególnie charakterystyczną. Najwyraźniej daje tę reakcję chlorek, tak iż widmo zjawia się dopiero wtedy, gdy zwilżymy próbkę kwasem solnym.

4. B a r.

(Z siarczanów ziem alkalicznych siarczan baru jest najtrudniej rozpuszczalny; dzięki temu służy on powszechnie do oznaczania i oddzielania jonu SO_4 , w obecności którego sole barowe dają biały drobny osad. W kwasach rozcieńczonych, nawet gdy należą do mocniejszych, osad ten nie łatwiej chyba się roz-

puszcza, niż w wodzie czystej. Że zaś nadto bar nie daje żadnych jonów złożonych, nie ma przeto w ogóle żadnego rozpuszczalnika wodnego dla siarczanu baru, który dzięki temu można uważać za najtrudniej rozpuszczalny ze wszystkich osadów.

By oddzielić bar od strontu (bar bruździ przy oznaczaniu strontu), strącają go kwasem krzemofluorowodorowym, który strontu nie strąca. W tymże samym celu można użyć obojętnych chromianów. Fluorokrzemian baru w kwasach rozcieńczonych nie o wiele łatwiej jest rozpuszczalny, niż w wodzie czystej, gdyż krzemofluorowódor jest kwasem średniej mocy. Chromian baru jest w mocnych kwasach rozpuszczalny na zasadzie wprost przeciwnej (dokładniej, dzięki łatwej przemianie jonów chromianu CrO_4^{4-} na jony dwuchromianu $Cr_2O_7^{2-}$) i przez to strącać należy go w roztworze obojętnym lub zakwaszonym kwasem octowym.

Można nadto obadwa te pierwiastki oddzielić od siebie na zasadzie powyżej wyłożonych praw o stanie równowagi soli rozpuszczalnych. Roztwór, zawierający w przybliżeniu jednakowe równoważniki rozpuszczalnego węglanu i siarczanu, pozostaje bez wpływu na siarczan baru, tymczasem z łatwością zamienia siarczany strontu w węglan. Jeżeli strącić obadwa metale w postaci siarczanów, to, ogrzewając tę mieszaninę z takim roztworem, można ją zamienić w mieszaninę siarczanu baru i węglanu strontu, a ten ostatni daje się wyciągnąć kwasem solnym.

(W płomieniu Bunsena sole barowe dają zabarwienie zielone, które w spektroskopie rozszczepia się na większą ilość pęczków (nie prążków).)

5. M a g n e z.

(Wodorotlenek magnezu jest zasadą znacznie słabszą, niż inne wodziany tej grupy: nie jest on już w stanie utwo-

rzyć normalnego węglanu, kiedy w obecności wody spotkają się części składowe tego ostatniego, gdyż pod wpływem hydrolitycznego działania wody powstaje mieszanina węglanu i wodorotlenku. Jeżeli strącać na zimno, to w roztworze powstaje w wielkiej ilości dwuwęglan, który strąca się dopiero przy nagrzaniu.

Wodzian magnezu, chociaż sam przez się dosyć rozpuszczalny na to, by zamieniać w niebieski czerwony papierek lakmusowy, to jednak w obecności nadmiaru ługu w skutek wzmożonej koncentracji jonów wodorotlenku, staje się tak trudno rozpuszczalnym, iż można go użyć do ilościowego oddzielenia magnezu. Jeżeli sól magnezową potraktować amoniakiem, to wodorotlenek strąca się zaledwie częściowo, a jeżeli z góry obecną była dostateczna ilość soli amonowej, to osad wcale nie powstaje. Dodając natomiast dostateczny nadmiar ługu sodowego lub potasowego, można nawet w takim roztworze napowrót otrzymać osad wodorotlenku magnezowego.

Objasnić zjawisko to można w sposób podobny jak działanie kwasu węglowego na sole ołowiu, oraz siarkowodoru na sole cynkowe (patrz niżej). Amoniak jest zasadą słabo dysocjowaną, jednakże koncentracja jonów wodorotlenku jest w nim jeszcze dość znaczną, by z jonami magnezu w roztworze soli magnezowej przekroczyć iloczyn rozpuszczalności wodorotlenku magnezowego, który się zatym strąca. Dzięki tej reakcji pojawiają się jony amonu w ilości odpowiedniej do jonów soli magnezowej, teraz już będących w nadmiarze; jony amonu zmniejszają dysocjację dodanego amoniaku i coraz to bardziej zniżają koncentrację jonów wodorotlenku. Wkrótce zatym następuje stan taki, gdzie przerzedzone jony wodorotlenku już więcej nie wystarczają, by z obecnym magnezem dać iloczyn rozpuszczalności wodorotlenku, i wtedy osad się nie strąca. Jeżeli zgóry dodać soli amonowej, t. j. dostateczną ilość jonów amonu, to w dodanym amo-

niaku koncentracja wodorotlenu spada natychmiast niżej wartości krytycznej, i iloczyn rozpuszczalności wodorotlenku wogóle osiągnięty być nie może. Jeżeli natomiast do takiego roztworu będziemy dodawali ługu potasowego lub sodowego, to możemy przez to podnosić koncentrację jonów wodorotlenu, dopóki nie osiągniemy iloczynu rozpuszczalności. Ile ługu do tego potrzeba, zależy to od ilości soli amonowej. W istocie, pierwsze ilości dodawanego wodorotlenu zostają zużyte na to, by z obecnymi jonami amonu utworzyć niedysocjowany wodzian amonowy, względnie amoniak, i wtedy dopiero, gdy ten proces ma się ku końcowi, może nastąpić stopniowe wzmaganie się koncentracji jonów wodorotlenu aż do strącenia magnezyi *).

Dodatek.

Glin. Trójwartościowy jon glinu posiada słaby zaledwie charakter zasadowy. Wszystkie sole reagują kwaśno, a sole słabszych kwasów przy temperaturze wrzenia rozpadają się na sole zasadowe, które strącają się w stanie nierozpuszczalnym, i kwas wolny, który pozostaje rozpuszczony. Wodan jego nadto na papier lakmusowy nie działa. Względem zasad rozpuszczalnych zachowuje się wodzian glinu wprost odwrotnie, niż wodorotlenek magnezu, gdyż nie rozpuszcza się w amoniaku, natomiast rozpuszcza się w ługach gryzących. Rozpuszczalność w ostatnich pochodzi stąd, że może on funkcjonować jako kwas, którego jonami są $3H$.

*) W pierwszym wydaniu zjawiska te w błędny sposób tłumaczone były istnieniem złożonych jonów magnezu i amoniaku. Obecnie przytoczone racjonalniejsze pojmowanie jest własnością J. M. Lovén'a. (Ztschr. f. anogr. Chemie, II, 404, 1896).

i AlO'' ; na powstawanie tego kwasu zużyte zostają Al -jony i wodorotlenek musi przejść do roztworu.

W glinie po raz pierwszy występuje właściwość, którą odnajdujemy w większości metalów rozpatrywanych poniżej: strącaniu wodorotlenku staje na przeszkodzie obecność nietlotnych kwasów organicznych. Przyczyną tego zjawiska jest tutaj, jak i w wypadkach następujących, powstawanie związków złożonych dzięki wstąpieniu metalu do wodorotlenku kwasu. W istocie, nietlotne kwasy organiczne, wywierające to działanie, wszystkie zawierają wodorotlen; i że wodorotlen jest przyczyną tego zjawiska, wynika to stąd, że nawet związki niekwaśne, jeżeli tylko zawierają kilka wodorotlenów, jak np. cukier, gliceryna i w. in., również stają na przeszkodzie strącaniu.

ROZDZIAŁ IX.

Metale grupy żelaza.

1. Uwagi ogólne.

Metale należące do grupy żelaza dają związki z siarką, które przeważnie nie rozkładają się od wody, zato łatwo od kwasów rozcieńczonych.) Nie strącają się one przeto z roztworów kwaśnych siarkowodorem; strąca je natomiast siarczek amonu.

Prawa, od których zależy rozpuszczalność siarczków metalów w kwasach rozcieńczonych, są też same, które wogóle stosują się do rozpuszczalności soli kwasów słabych (str. 79), tylko że stosunki upraszczają się tu o tyle, że dzięki gazowemu stanowi siarkowodoru, koncentracja jego nie może prze-

kroczyć pewnej wielkości, wyznaczonej przez współczynnik pochłaniania, przynajmniej dopóki pracujemy przy ciśnieniu atmosferycznym. Działając siarkowodorem pod ciśnieniem, możnaby naprz. cynk strącić nawet z kwaśnych roztworów i naodwrot w przestrzeni, gdzie siarkowodór mógłby mieć tylko pewne bardzo małe ciśnienie, siarczki ołowiu i antymonu rozpuszczałyby się w kwasach.

Ta okoliczność przeto, że siarkowodór jako gaz sam reguluje swoją koncentrację, warunkuje po części znaczenie jego jako odczynnika w chemji analitycznej.

Rozpuszczalność w kwasach siarczków, w wodzie nierozpuszczalnych, polega na tym, że kwasy zmniejszają dysocjację siarkowodoru, a zatem rozpuszczalność ta jest w stosunku prostym do ich mocy, t. j. dysocjacji. Wzrasta ona także wraz ze stężeniem kwasów. Wpływ obu tych czynników można sformułować w jednym zdaniu: (działalność rozpuszczająca jest proporcjonalną do koncentracji jonów wodoru w roztworze. Wskutek zwiększania się ilości jonów wodoru ilość jonów siarki się zmniejsza, i dla przywrócenia równowagi musi część siarczku przejść do roztworu.)

(Pozatym metale tej grupy dają przeważnie jony dwuwartościowe o typie magnezu, niektóre nadto trójwartościowe o typie glinu.) Skłonność do tworzenia jonów złożonych jest dość wyraźną, czego następstwem jest pewna ilość reakcyj nienormalnych. Cyjan zwłaszcza i amoniak biorą udział w budowie takich związków. W wielu też razach strącaniu wodorotlenku staje na przeszkodzie obecność nielotnych kwasów organicznych. Nic to nie przeszkadza strąceniu za pomocą siarczku amonu, co warunkuje się odpowiednim ustosunkowaniem rozpuszczalności, względnie koncentracją jonu metalu.

2. Żelazo.

Żelazo przedstawia niezwykle wielką ilość rozmaitych jonów. Nie mówiąc już o tym, że może ono występować zarówno w postaci dodatniego jonu dwuwartościowego, jak i trójwartościowego, ma ono upodobanie w tworzeniu rozmaitego rodzaju jonów złożonych, i niektóre z nich posiadają zadziwiającą trwałość. Z tym wszystkim, za pomocą ogrzewania z kwasem siarczanym stężonym, wszystkie związki żelaza można zamienić w siarczan żelazawy sól dwuwartościowego żelaza; w obecności środków utleniających powstaje siarczan żelazowy, który łatwo poznać po jego charakterystycznych reakcjach.

Jony żelazawe pod względem reakcji swoich najbardziej zbliżają się do jonów magnezu. Dają one wodorotlenek bezpostaciowy, który zresztą nader łatwo przechodzi w wodzian żelazowy, przyczym barwa z brudnozielonej przechodzi w żółtobrunatną. (Dalej dają one trudno rozpuszczalny fosforan amonu i żelaza) powstający w tych samych warunkach co i odpowiedni związek magnezu. (Od magnezu odróżnia się żelazo głównie tym, że strąca się siarczkiem amonu, który daje ciemnozielony osad wodnego siarczku żelazawego) rozpuszczalny w kwasach rozcieńczonych, nawet dość słabych. Zatem w roztworach kwaśnych osad nie powstaje; nawet sole obojętne żelaza zwykle reagują dostatecznie kwaśno, by nie dać osadu z siarkowodorem. (W roztworach bardzo rozcieńczonych osad powstaje w postaci koloidalnej,) a nawet przy przemianiu siarczek przybiera postać podobną i wskutek tego, jak również dzięki łatwości, z jaką się utlenia, nie należy go używać do oddzielania żelaza. (Do ilościowego oznaczania żelaza używa się wodorotlenku żelazowego,) który strąca się amoniakiem z roztworów soli żelazowych w postaci czerwonobrunatnego osadu; strą-

cać należy na gorąco, gdyż inaczej powstają sole zasadowe i strącenie nie jest zupełnym.

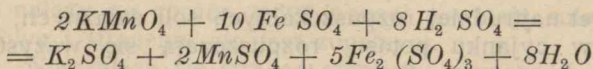
Nie zaleca się strącać alkalicznie gryzaczami, ponieważ wodorotlenek żelazowy adsorbuje je w bardzo znacznej ilości i tylko niedokładnie można go od nich uwolnić za pomocą przemywania. Jeżeli z jakiegokolwiek powodu zachodzi potrzeba strącać ługiem potasowym lub sodowym, to należy osad napowrót rozpuścić w kwasie solnym i na nowo strącić amoniakiem. Dzięki nieznacznej ilości obecnemu wtedy stałemu ługu adsorpcja ma miejsce w stopniu znikomo małym. (Jon żelazowy w reakcjach swoich najbardziej się zbliża do glinu.) Podobnie jak ostatni (jest on zasadą nader słabą, która w roztworze wodnym nie może utworzyć węglanu;) sole mocnych nawet kwasów mniej lub więcej ulegają w roztworach wodnych rozkładowi hydrolitycznemu na kwas wolny i wodorotlenek żelazowy, koloidalnie rozpuszczony. Rozkład ten szybko wzrasta wraz z temperaturą i, jeżeli kwas jest słaby, prowadzi do zupełnego wydzielenia się żelaza w postaci wodorotlenku żelazowego lub soli zasadowej. Łatwo można osiągnąć ten rezultat przez dodanie do roztworu octanu sodu. W tym wypadku szczególnie nacisk położony należy na to, by filtrować na gorąco, gdyż przy ochłodzeniu większa część wodorotlenku przeszłaby do roztworu. Postępujemy tak wtedy, gdy z jakichkolwiek powodów nie życzymy sobie mieć roztworu alkalicznego.

(Siarkowódór odtlenia jon żelazowy do jonu żelazowego z wydzieleniem siarki, mającej wygląd białych mętów; siarczek amonu daje ciemnozielony osad wodnego siarczku żelazowego.) a w roztworach bardzo rozcieńczonych — jedynie ciemnozielone zabarwienie.

Z jonów złożonych, w których żelazo jest częścią składową, niezwykle ważne są związki cyjanowe: cyjan żelazowy i żelazawy. Należą one do najtrwalszych jonów złożonych; ilość jonów żelaza w ich roztworach jest mniejszą, niż w wodnych roztworach

nawet najtrudniej rozpuszczalnych soli żelaznych, tak iż w cyjanku potasu rozpuszczają się wszystkie związki żelaza. Swoją drogą rozpuszczenie nie zachodzi natychmiastowo, jak zawsze, gdzie nie mamy do czynienia z czystą reakcją między jonami, jednakże dość szybko, by znalazło zastosowanie w chemii analitycznej. Roztwór taki w cyjanku potasu nie daje też żadnej ze zwykłych reakcji na żelazo, co jest koniecznym następstwem okoliczności dopiero co wymienionej. Dzięki temu wyradza się uwagi godny stosunek, że żelazo można wykryć za pomocą odczynnika, który sam zawiera w sobie żelazo. Mianowicie sole cyjanków żelazawego i żelazowego dają z metalami ciężkimi, a więc i z żelazem, sole trudno rozpuszczalne, przeważnie mocno zabarwione; cyjanek żelazawy z solami żelazawymi daje osad biały, dzięki utlenieniu nadzwyczaj łatwo przechodzący w niebieski, z solami zaś żelazowymi daje osad niebieski; cyjanek żelazowy z solami żelazawymi daje osad niebieski; (z solami żelazowymi natomiast tylko zabarwienie ciemno-brunatne,) zależące od części niedysocjowanej powstałego cyjanku żelazowożelazowego. Wszystkie te osady są bezpostaciowe i bardzo łatwo przechodzą w stan zawieszenia koloidalnego, w skutek czego nie można ich przemywać, nadają się przeto tylko do oznaczeń jakościowych, nie zaś ilościowych.

Miarowe oznaczenie ilościowe żelaza bardzo dogodnie i dokładnie daje się wykonać za pomocą nadmanganianu potasu, jeżeli mamy do czynienia ze związkiem żelazawym; w razie potrzeby można je przeprowadzić w ten stan, odtleniając cynkiem, najlepiej w postaci pyłu cynkowego (wolnego od żelaza). Zjawisko polega na przejściu jonów żelazowych w jony żelazawe z jednej strony, z drugiej zaś na przejściu nadmanganianu w sól manganową, jak to wskazuje wzór:



Zatym na jeden równoważnik nadmanganianu wypada 5 atomów żelaza. Roztwór powinien być kwaśny; nie może jednak zawierać kwasu solnego, gdyż w obecności soli żelaznych nadmanganian działa utleniająco na kwas solny. Rzecz polega tu na działaniu katalitycznym żelaza, o którego prawach obecnie bardzo mało wiemy. Od samego tylko kwasu solnego i nadmanganianu reakcja nie zależy, można bowiem z zupełną dokładnością i bez jakiegokolwiek śladu wydzielania się chloru mianować kwas szczawowy nadmanganianem w roztworze, zawierającym kwas solny.

3. Chrom.

Jeszcze większą niż przy żelazie różnaitość przedstawiają różnorodne jony chromu; gdyż prócz katjonu dwu- i trójwartościowego istnieje jeszcze anjon dwuwartościowy CrO_4^{2-} i również dwuwartościowy anjon kwasu dwuchromowego $Cr_2O_7^{2-}$. Obadwa ostatnie należy uważać za zgoła odmiennie związki.

Przy analizie nie spotykamy się z dwuwartościowym katjonem chromu, ponieważ tak łatwo przechodzi w trójwartościowy, iż w ogóle można go otrzymać jedynie przedsiębiorając niezwykle środki ostrożności. Trójwartościowy jon chromu posiada charakter zbliżony do innych jonów trójwartościowych: jonów glinowego i żelazowego; jest on nieco słabszy od pierwszego i nieco mocniejszy od drugiego. Przez kondensację powstaje z tlenku chromowego kilka zasad o składzie ogólnym $nCrO_3H_3 - mH_2O$, które należy rozpatrywać jako wodorotlenki jonów złożonych chromu i tlenu. Że mamy tu do czynienia z nowemi jo-

nami, nie zaś ze zwykłymi solami zasadowymi, wynika to stąd, że barwa i własności analityczne ulegają zmianie i że przejście jednego rodzaju soli w inny zachodzi nie natychmiastowo, lecz stopniowo. Następnie w praktyce analitycznej ważną jest ta okoliczność, że tlenek chromowy z kwasami wielozasadowymi łączy się w rozmaite kwasy złożone, które już więcej nie dają reakcji ani na chrom ani na odpowiednie kwasy. Następuje to np. bardzo łatwo z kwasem siarczanym; sól potasowa kwasu chromowo-siarczanego powstaje przy nagrzewaniu krystalicznego alunu chromowego, i roztwór wodny otrzymanego związku nie daje reakcji ani na chrom, ani na kwas siarczany. Przez stopienie z węglanem sodu i potasu związki tego rodzaju dają się z łatwością rozłożyć. Tlenek chromowy w alkaliach rozpuszcza się z barwą zieloną; przyczyna też sama, co i w glince. Przy gotowaniu strąca się z roztworu tlenek, uboższy w wodę, w którego roztworze jony chromu posiadają mniejszą koncentrację, niż w cieczy alkalicznej. Jest ona zatem przesycona względnie do drugiego tlenku, który musi się strącić. W amoniaku rozpuszczają się zaledwie ślady tlenku chromowego; złożone związki chromu z amoniakiem powstają w inny sposób. Amoniak jest zbyt słaby, by tworzyć sole, jak to ma miejsce w alkaliach.

Jon kwasu chromowego CrO_4'' jest zabarwiony na żółto i pod względem rozpuszczalności swych soli zbliżony jest do kwasu siarczanego. Trwałym jest tylko w roztworze obojętnym lub zasadowym. Przy spotkaniu z jonami wodoru, dwa jony wodoru działają na dwa jony CrO_4'' i powstaje z wydzieleniem wody jon Cr_2O_7'' , o czerwonym zabarwieniu. Dzlęki tej okoliczności kwas chromowy jest kwasem słabym, i chromiany, trudno rozpuszczalne w wodzie, z łatwością rozpuszczają się w kwasach. Chromian baru nie bardzo nadaje się do strącania kwasu chromowego,

gdyż źle się przemywa; lepszy jest chromian rtęci, lecz wskutek swej rozpuszczalności powinien być przemywany roztworem azotanu rtęciowego. Przy prażeniu pozostawia on tlenek chromowy.

Z cyjanem daje chrom podobne jony złożone, jak i żelazo, tylko mniej trwałe.

4. Mangan.

W przeciwstawieniu do chromu, jon dwuwartościowy manganu jest trwalszy od trójwartościowego; ten ostatni jest tak słaby, iż sole jego w roztworze wodnym wogóle nie istnieją, gdyż natychmiast ulegają hydrolitycznemu rozkładowi. Niektóre tylko nierozpuszczalne sole tlenku manganowego, zwłaszcza fosforan, istnieją jako związki określone.

Jon manganu, o barwie bladoróżowej, zachowuje się ze wszystkich pokrewnych mu metalów najpodobniej do magnezu, zwłaszcza w stosunku swoim do amoniaku prawie w zupełności zgadza się z magnezem. Tylko roztwór amoniakalny manganu, stojąc na powietrzu, mętnieje, przyczym strąca się nierozpuszczalny dwutlenek manganu barwy brunatnej.

Siarczek manganu jest najłatwiej rozpuszczalnym ze wszystkich siarczków tej grupy; strąca się przeto z wystarczającą dokładnością tylko w obecności nadmiaru siarczku amonu i po dłuższym czasie, należy go też przemywać siarczkiem amonu, by nic nie przeszło do roztworu. Z drugiej strony powstaniu osadu staje już na przeszkodzie najmniejsza ilość kwasu, chociażby nawet słabego.

Mangan daje z tlenem dwa różne jony o wzorze MnO_4 ; obadwa posiadają jednakowy skład i różnią się tylko swą wartościowością: jeden jest jednowartościowy, drugi—dwuwartościowy. Pomimo jednakowego składu posiadają one nader różne własności;

jon jednowartościowy MnO_4' jest barwy mocno czerwonej i zbliża się w swych własnościach do jonu kwasu nadchlorowego, podczas gdy drugi jon MnO_4'' jest barwy również mocno zielonej i zdradza analogię z kwasem siarczanym. Jon dwuwartościowy MnO_4'' jest trwałym tylko w cieczach, reagujących alkalicznie; w kwaśnych przechodzi on w jednowartościowy. Ponieważ przytym połowa jonów wodoru musi zniknąć, niezbędny zatem do tego tlen zostaje odjęty od drugiej części związku, która odtlenia się w ten sposób do dwutlenku manganu.

Mocne zabarwienie manganianów i nadmanganianów zapewnia nam doskonały środek pomocniczy do wykrywania soli manganowych wszelkiego rodzaju; w manganiany przeprowadza się je przez stopienie z węglanem potasu i sodu; zielona barwa stopu wskazuje na obecność manganu. Nadmanganiany powstają przy nagrzewaniu związków manganowych z kwasem azotowym i tlenkiem ołowiowym (minją), przyczym ciecz zabarwia się na czerwono. Związki chloru niweczą tę reakcję, powinny być zatem wpród wydalone.

Nadmanganian potasu dzięki swej własności szybkiego utleniania służy do mianowania ciał łatwo utleniających się, jak żelazo, kwas szczawiowy i t. d. Żelazo utlenia się prawie natychmiastowo, kwas szczawiowy zaś wymaga do końca reakcji pewnego czasu, łatwo dającego się oznaczyć; przy końcu mianowania szybkość reakcji bardzo wyraźnie się zwiększa. Zależy to od nagromadzenia się soli manganowej, powstałej wskutek odtlenienia; sól ta przyspiesza katalitycznie utlenianie; jeśli wpródy dodać siarczanu manganu, to zjawisko zaraz osiąga szybszy przebieg. Nadmiar kwasu wolnego też przyspiesza proces zależnie od koncentracji wolnych jonów wodoru.

Dzięki mocnemu zabarwieniu nadmanganianu przy mianowaniu za pomocą niego nie trzeba żadne-

go osobnego wskaźnika; jest to jeden z niewielu wypadków mianowania bez wskaźnika.

Jeszcze dokładniej, niż gołym okiem, można wykryć jon nadmanganianu za pomocą spektroskopu. Widmo, właściwe wszystkim solom tego kwasu w stopniu zupełnie jednakowym, gdyż we wszystkich zawiera się jeden i ten sam jon barwny, posiada pięć prążków ciemnych w części żółtej i zielonej, i występuje jeszcze wyraźnie przy takim rozcieńczeniu, przy którym oko odmawia posłuszeństwa.

5. Kobalt i nikiel.

W kobalcie i niklu już całkiem znikła zdolność tworzenia jonów trójwartościowych. Wprawdzie mogą one dawać nawet wyższe tlenki; lecz nie są one już więcej natury zasadowej, lecz posiadają charakter nad-tlenków, nierozpuszczalnych w kwasach rozcieńczonych i z kwasem solnym wywiązujących chlor.

W tych metalach mamy zatym do czynienia z jonami dwuwartościowymi, a nadto z kilkoma związkami złożonymi, posiadającymi szczególne, właściwe sobie reakcje.

Jon kobaltu jest czerwony, niklu—szmaragdowo-zielony. Sole kobaltowe niedysocjowane są przeważnie zabarwione na ciemno-niebiesko; zatym w roztworach stężonych dzięki wszystkim przyczynom, obniżającym dysocjację, barwa czerwona przechodzi w niebieską. Tu należy z jednej strony ogrzewanie, z drugiej—dodanie soli mocniej dysocjowanych z tym samym anjonem. Najwyraźniej występuje to działanie przy dodaniu kwasu solnego stężonego do chlorku kobaltu. Że naprzekór utartemu pogładowi dysocjacja dzięki nagrzewaniu może się obniżyć, nie jest to wcale sprzecznością, lecz przy dysocjacji jonów faktem wielokrotnie stwierdzonym.

Godną uwagi jest następująca właściwość kobaltu i niklu: mimo że sole ich z kwaśnych roztworów nie strącają się od siarkowodoru, jednakże siarczki, raz strącone, już się więcej w kwasach rozcieńczonych nie rozpuszczają. W jaki sposób objaśnić tę anomalję, teraz nie da się jeszcze powiedzieć. Przyпускаć można z jednej strony, że siarczki zaraz po strąceniu przybierają postać trudniej rozpuszczalną, z drugiej zaś strony, że siarczki istnieją tylko w postaci trudnorozpuszczalnej, lecz w roztworach kwaśnych występują na jaw niezwykle uporczywe zjawiska przesylenia względem powstającego siarczku. Ostatnie przypuszczenie jest mniej prawdopodobnym, gdyż siarczki z łatwością strącają się z roztworu, zawierającego kwas octowy. Badania, mające na celu wyjaśnienie tej anomalji, nie byłyby pozbawione interesu *).

Zdolność tworzenia jonów złożonych silniej jest wyrażona w solach kobaltu niż niklu. Na tej różnicy zasadzają się metody używane do oddzielania tych pod innymi względami bardzo podobnych metalów. Najdogodniejsza z tych metod polega na potraktowaniu zmieszanych roztworów azotynem potasu w obecności kwasu octowego. Powstaje wtedy azotyn potasu i kobaltu i sól potasowa kwasu nitrozokobaltowodorowego, w nadmiarze soli potasowych dość trudno rozpuszczalna. Sól ta powstaje powoli; trzeba ciecz postawić na kilka godzin, by osiągnąć dostatecznie dokładne strącenie. Jest to dowód, że mamy tu do czynienia z powstawaniem soli złożonej, nie zaś ze zwykłą reakcją jonów. Nikiel w podobnych okolicznościach nie daje wcale takiego związku nierozpuszczalnego.

*) Doświadczenia w tym kierunku, które wymagałyby jeszcze rozszerzenia i uzupełnienia, wykonał A. Villiers (C. rend. 119, 1263. 1894). Przemawiają one za pierwszym objaśnieniem.

Inny sposób oddzielania polega na odmiennym charakterze złożonych związków cyjanu. Związek z kobaltem jest niezwykle trwały i nie rozkłada się od kwasów nawet przy gotowaniu, gdy tymczasem odpowiedni związek niklu w tych warunkach wydzieła trudnorozpuszczalny cyjanek niklu.

Takąż samą różnicę w trwałości jonów złożonych widzimy w związkach amoniaku. Obadwa metale na razie strącają się od amoniaku ze swych roztworów w postaci wodorotlenków, lecz potem rozpuszczają się od nadmiaru odczynnika. Gdy jednakże związki amoniakalne niklu tak łatwo się rozpadają, że w stanie stałym już na powietrzu tracą amoniak, to kolbat, utleniając się, daje związki tak trwałe, iż nie rozkładają się nawet przy nagrzewaniu z alkalicami. Odpowiadają też te związki typom zupełnie odmiennym.

6. C y n k.

Cynk daje tylko jon dwuwartościowy; wyższe stopnie utleniania nie są dla niego znane. Następnie wodorotlenek cynku może odszczepiać wodór w postaci jonu, przyczym powstaje nader słaby kwaśny jon ZnO_2^{2-} , i w końcu występuje on jako część składowa jonów złożonych z cyjanem, amoniakiem i t. d. Zgodnie z tym tlenek cynku, w wodzie nierozpuszczalny, rozpuszcza się zarówno w alkalicach, jak i amoniaku; jednakże przyczyna rozpuszczalności w obudwu wypadkach jest różna: polega ona na powstawaniu w pierwszym wypadku jonów ZnO_2^{2-} , w drugim — złożonych jonów cynku i amoniaku. Ostatnie są dość trwałe, zatem wodorotlenek nie rozkłada się hydrolitycznie i tlenek cynku rozpuszcza się w amoniaku, nawet bez nadmiaru soli amonowej *).

*) To objaśnienie nie jest zupełnie pewnym, por. to, co powiedziano o magnezie, (str. 131, 132).

Siarczek cynku jest trudniej rozpuszczalny od pozostałych siarczków tej grupy. Nawet z soli obojętnych mocnych kwasów strąca się przy przepuszczaniu siarkowodoru większa część cynku, i od natury kwasu soli cynkowej zależy, ile jeszcze cynku pozostaje w roztworze. W samej rzeczy, równowagę roztworu ze stałym siarczkiem cynku wyznacza iloczyn koncentracji jonów cynku i siarki; koncentracja znowu jonów siarki znajduje się w stosunku odwrotnym do koncentracji swobodnych jonów wodoru, pochodzących z wywiązującego się przy reakcji kwasu, gdyż siarkowodor jest to kwas bardzo słaby. Koncentrację ogólnej ilości siarkowodoru według zasad, wyłuszczonej na str. 134, można uważać za stałą. Zatem, im słabiej jest kwas dysocjowany i im bardziej stężony jest roztwór soli cynkowej, tym mniej pozostaje niestrąconego cynku. Następnie, ponieważ dysocjacja kwasów słabych może być dowolnie obniżoną dzięki obecności ich soli obojętnych, okazuje się przeto bardzo odpowiednią stara reguła praktyczna, by cynk strącać w obecności nadmiaru octanu sodu. By zupełnie zapobiedz strąceniu się soli cynkowych od siarkowodoru, dodać należy tylko wystarczającą ilość jakiegokolwiek mocnego kwasu. Wtedy wolne jony wodoru tego kwasu o tyle obniżają dysocjację siarkowodoru, iż mimo obficie znajdujący się w roztworze cynk, wartość iloczynu rozpuszczalności osiągniętą nie zostaje. Wynika stąd, że ilość kwasu dodanego powinna być w przybliżeniu proporcjonalną do ilości soli cynkowej (względ. do jej pierwiastku kwadratowego).

ROZDZIAŁ X.

Metale grupy miedzi.

Od metali grupy żelaza metale te odróżniają się nierozpuszczalnością swych siarczków rozcieńczonych w mocnych kwasach. Według tego, cośmy powiedzieli wyżej, jest to różnica jedynie ilościowa; to też spodziewane przejścia stopniowe dają się wykryć w kadmie i ołowiu. Zresztą metale tej grupy dość znacznie różnią się między sobą, i zaledwo że można powiedzieć o nich coś ogólniejszego.

Z metali, o których tu będzie mowa, niektóre należą do tak zwanych szlachetnych, a i pozostałym chętnie nadają nazwę szlachetniejszych, w przeciwstawieniu do metali grupy żelaza. Wyrazem tym, cokolwiek nieokreślonym, oznaczają zupełnie określoną własność tych metali, którą nazwaćby można skłonnością do przybierania stanu jonowego; miarą jej służy praca, obliczona na równoważnik, który osiągnąć można przy przejściu metalu w stan jonowy. Im większą jest ona, tym łatwiej i szybciej metal przybiera stan jonowy, i odwrotnie. Potas posiada tę skłonność w stopniu najwyższym; glin, cynk, cyna, kadm już w mniejszym, ołów prawie wcale jej nie posiada, a w metalach takich, jak miedź, antymon, bizmut, srebro, złoto i t. d. jest ona ujemną, to znaczy, że metale te naodwrot—mogą wywiązywać pracę, gdy jony ich przechodzą w metal. Trzeba jednak zauważyć, że wywody te dotyczą jedynie dającej się wymierzyć koncentracji jonów; jeżeli jest ona bardzo małą (poniżej granicy oznaczenia analitycznego), to wszystkie metale przesuwają się w stronę mniej szlachetnych. Jednakże granicę metali szlachetnych

oznacza nie ten wzgląd, lecz to, czy metal dany utlenia się kosztem wolnego tlenu, czy też nie.

Jak widzimy, metale obdarzone skłonnością tworzenia jonów dodatnich, rozpuszczają się także w kwasach z wywiązywaniem się wodoru; pochodzi to stąd; że u wodoru skłonność przybierania stanu jonowego blizką jest zera. Zresztą stopniowanie skłonności do przechodzenia w stan jonowy odpowiada szeregowi napięć elektrycznych metalów i jest jego ścisłym wyrazem.

Niektóre metale wykazują w pewnych roztworach zboczenia od zwykłego szeregu napięć. Ma to miejsce w tych wszystkich wypadkach, gdzie metale te rozpuszczają się w cieczy dając związki złożone, i zboczenie zachodzi zawsze w tym kierunku, że metal zachowuje się jako mniej szlachetny. Przyczyna leży w tym, że wspomniana wyżej ilość pracy zależy od koncentracji jonów w cieczy, i mianowicie znajduje się do niej w stosunku odwrotnym: tym jest większą, im mniejszą staje się koncentracja jonów. Jeżeli zatem w cieczy obecny jest odczynnik, który napowrót wyławia jony w miarę tego, jak powstają, wtedy zwiększona skłonność przybierania stanu jonowego pozostaje na stałe, i metal zachowuje się jako mniej szlachetny. Wypadek odwrotny zajść nie może, ponieważ koncentracja jonów może wprawdzie zmniejszyć się w stopniu dowolnym, ale zwiększenie się ich ilości nader szybko dosięga granicy, po za którą przejść już nie może dzięki ograniczonej rozpuszczalności soli danego metalu, dla tego też nie ma miejsca przesuwanie się metalu w kierunku metali szlachetniejszych. Najwięcej uderzające zjawiska tego rodzaju przedstawia cyjanek potasu; po tym, co powiedziano, zaledwie trzeba podnosić, że polegają one na szczególnej zdolności cyjanu dawania związków złożonych.

1. K a d m.

Kadm w reakcjach swych bardzo jest podobny do cynku, tylko siarczek jego jest mniej rozpuszczalny, niż siarczek cynku, strąca się zatem z roztworów kwaśnych dokładniej, niż ostatni. Z drugiej strony trzeba już dosyć znacznej koncentracji kwasu wolnego, by zapobiedz strącaniu się, wzgl. rozpuścić na nowo strącony siarczek kadmu. Zresztą stosują się tu zupełnie te same prawa co i do cynku.

Pod innym względem ma znaczenie zjawisko, które słabo zaledwie zaznacza się przy cynku, staje się wyraźniejszym przy kadmie, by przy rtęci wpływać na reakcję w sposób rozstrzygający: jest to nieznaczna dysocjacja związków chlorowcowych. Podczas gdy u dotąd omawianych metalów między solami kwasów tlenowych i solami kwasów chlorowcowodorowych nie zauważyliśmy w tym względzie żadnej różnicy, tutaj występuje ona, i musimy zwrócić uwagę na te nowe stosunki, jeśli chcemy prawidłowo sądzić o własnościach analitycznych.

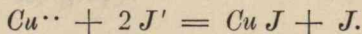
Działanie, wywierane przez nieznaczną dysocjację soli rozpuszczalnej, polega na tym, że z tej ostatniej niedokładniej i trudniej strącają się związki trudnorozpuszczalne, i że osady te, naodwrot, w odczynnikach, od których tworzy się ta słabo dysocjowana sól, np. w odpowiednim kwasie, są bardziej rozpuszczalne, niż w warunkach zwykłych. Przy kadmie różnica ta jest jeszcze nie bardzo widoczną; chlorek zachowuje się prawie zupełnie tak samo, jak pozostałe sole, i tylko jodek, którego dysocjacja jest najmniejszą, wykazuje zboczenia. Kwas jodowodorowy rozpuszcza siarczek kadmu w daleko większym stopniu niż kwas solny lub azotowy tegoż stężenia, a z roztworów jodku kadmu zaledwie zwolna i niedokładnie strąca siarkowodór siarczek kadmu, jak to już oddawna

podał Hittorf. Skłonność kadmu do tworzenia jonów złożonych jest nieznaczną. Wodorotlenek rozpuszcza się coprawda w amoniaku, za to sole trudniej rozpuszczalne jak np. węglan, już nie w tak znacznym stopniu. Również złożony związek cyjanowy, którego sól potasowa jest zbudowana podług wzoru $K_2Cd(CN)_4$, jest mniej trwały od wielu podobnych związków, to znaczy, jon $Cd(CN)_4''$ w znacznej części rozpada się na $Cd\cdot\cdot$ i $4CN'$. W istocie, siarkowodór rozkłada ten związek, przyczym strąca się siarczek kadmu, pomimo swą dość znaczną stosunkowo rozpuszczalność, a zatem w roztworze tego związku jony kadmu znajdują się w znacznie większej ilości, niż nawet w roztworze wodnym samego siarczku kadmu.

2. M i e d ź.

Miedź może dawać jednowartościowe jony miedziawe i dwuwartościowe miedziowe. Jednowartościowe zbliżają się do jonów srebra i jednowartościowych jonów rtęci, dwuwartościowe przypominają grupę magnezu. Przejście od jednych do drugich uskutecznia się łatwo i wieloma sposobami.

Z soli miedzi jednowartościowej, miedziawych, znamy jedynie związki chlorowcowe, które z wzrastającym ciężarem atomowym chlorowca stają się trudniej rozpuszczalnemi. Jodek jest dostatecznie trudno rozpuszczalny, by go używać do oddzielania miedzi przy analizie. Jeżeli dodamy jodku potasu do soli miedziowej, to jony miedziowe i jodowe działają na siebie w ten sposób, że powstaje jodek miedziawy i jod wolny:



Reakcja nie jest dokładną, gdyż jednocześnie zachodzić może zjawisko odwrotne; jeżeli ma być dokładną, to należy usuwać jeden ze związków powstających

przy niej. Dodaje się tedy w celu związania jodu kwasu siarkawego, który jod przemienia w jony jodowe (jodowodór); jednocześnie zwiększa się przez to koncentracja jednego ze składników po lewej stronie równania, wyobrażającego reakcję, i sól trudno rozpuszczalna strąca się dokładniej.

Taż sama reakcja służyć może do odosobnienia jodu z mieszaniny związków chlorowcowych; destyluje się mianowicie tę mieszaninę z nadmiarem siarczynu miedziowego. Tutaj dokładność w reakcji osiągamy przez usuwanie mechaniczne jednego z obudwu składników reakcji, wolnego jodu.

Podobne zjawiska zachodzą przy spotkaniu się jonów miedziowych z jonami cyjanu lub rodanu. W wypadku pierwszym, zupełnie jak to miało miejsce przy jodzie, połowa cyjanu staje się wolną i ulatnia się w postaci gazu. W drugim—powstają przy rozkładzie różnorodne związki, jeżeli przez dodanie środków odtleniających nie zapobieże się ponownemu przejściu rodanu w stan jonowy. Zjawisko odwrotne, przemiana jonów miedziowych w jony miedziowe zachodzi, gdy oblewać tlenek miedziawy mocnymi kwasami tlenowymi (zawierającymi w sobie tlen). Wtedy następuje reakcja: $2Cu^{\cdot} = Cu^{\cdot\cdot} + Cu$, to znaczy z dwu jednowartościowych jonów miedziowych powstaje jeden dwuwartościowy jon miedziowy i miedź metaliczna, nie w postaci jonów. W roztworach bardzo rozcieńczonych prawdopodobnie możnaby było w sposób odpowiedni, np. przez działanie siarczynu srebra na chlorek miedziawy, otrzymać rozpuszczony siarczan miedziowy, ale nie słyszałem o doświadczeniach w tym kierunku *).

*) Istnienie siarczynu miedziowego dzięki pracom Förster'a i Seidel'a (Ztsch. f. Ch. 14, 106, 1897), ostatnimi czasy stało się wielce prawdopodobnym—

Z siarką miedź daje też dwa związki, odpowiadające obudwom stopniom utlenienia, jednak drugi w roztworze wodnym nie otrzymuje się w stanie czystym, lecz osad składa się części z siarczku miedziowego i siarki wolnej. Jeżeli więc osad ten mamy użyć do oznaczania ilościowego, to należy go za pomocą prażenia w strumieniu wodoru przeprowadzić w siarczek miedziawy.

Chociaż siarczek miedziowy jest znacznie mniej rozpuszczalny od siarczku kadmu, to mogą jednakowoż nawet kwasy średniej mocy zapobiec jego strąceniu. Strącenie osiągnąć można w tych samych wypadkach już przez samo rozcieńczenie, gdyż przez to zmniejsza się koncentracja kwasu solnego, podczas gdy koncentracja siarkowodoru pozostaje też sama, jeżeli przepuszczać gaz dalej aż do nasycenia.

Obadwa jony miedzi, jedno- i dwuwartościowy, dają z amoniakiem jony złożone; ostatnie są niebieskie, pierwsze bezbarwne, jednakże dzięki utlenianiu nadzwyczaj łatwo przechodzą w jony miedziowe. Związki te są tak trwałe, iż większość trudno rozpuszczalnych soli miedzianych rozpuszcza się w amoniaku; wyjątek stanowi jedynie połączenie z siarką. Z równą łatwością miedź wchodzi do wodorotleny organicznych i nieorganicznych oksydwiazków i nie strąca się zwykle używanymi odczynnikami, z wyjątkiem siarkowodoru. Szczególniej mało dysocjowanym względem jonów miedzi jest, między dwiazkami złożonymi, jon cyjanu i miedzi jednowartościowej. To też wszystkie sole miedziane rozpuszczają się w nadmiarze cyjanku potasu, między niemi też i siarczek. Ta ostatnia własność wyróżnia miedź zpośród wszystkich pozostałych metalów tej grupy.

3. Srebro.

Srebro, jako takie, tworzy jedynie jednowartościowe jony, posiada jednakże znaczną skłonność do

dawania jonów złożonych. Pod względem analitycznym cechuje je trudna rozpuszczalność związków jego z chlorowcami, wzrastająca wraz z ciężarem atomowym tych ostatnich.

Jeżeli strącimy azotanem srebra mieszaninę rozmaitych rozpuszczalnych związków chlorowcowych, to otrzymamy w osadzie przeważnie chlorowiec o wyższym ciężarze atomowym. Jednak w ten sposób nie dokona się dokładnego wyodosobnienia tego chlorowca, gdyż w cieczy pozostają jony w stosunku ilości jonów rozpuszczalności ich związków srebrnych. Jeżeli zatem w jakimś roztworze, np. w wodzie morskiej znajduje się nieznaczna ilość bromu obok bardzo wielkiej ilości chloru, to oddzielenie pierwszego przez strącenie azotanem srebra jest bardzo niedokładne. W wypadkach takich należy za pomocą odpowiedniego środka, np. sporządzając wyciąg alkoholowy wysuszonych soli, ile tylko można zwiększyć w roztworze, który strącać mamy, stosunek bromu do chloru. Mając pewność, że osad znajduje się w dokładnej równowadze chemicznej z roztworem, można obliczyć część bromu pozostałą w roztworze, ponieważ powinna ona stanowić pewien określony ułamek obecnego chloru. Warunek przytym, aby brom znajdował się w ilości nie mniejszej, niż ta, jaka odpowiada równowadze. W przeciwnym razie, osad wogóle wcale bromu nie zawiera, lecz składa się z czystego chlorku srebra; ta okoliczność może służyć jako sprawdzian, czy powyższy warunek jest wypełniony. W połączeniu z amoniakiem daje srebro jon złożony, zawierający dwie cząsteczki amoniaku na jeden atom srebra. Jest to jeden z trwalszych tego rodzaju związków; w roztworze jego jony srebra posiadają koncentrację mniejszą, niż w roztworze wodnym chlorku srebra, jak to widać z rozpuszczalności ostatniego w amoniaku. Rozpuszczalność bromku srebra jest w przybliżeniu taka, że koncentracja jonów jest takąż samą,

jodek srebra jest znacznie trudniej rozpuszczalny, i przeto zaledwo dostrzegalnie rozpuszcza się w amoniaku.

Nieco trwalszym jeszcze od związku amoniakalnego jest jon złożony, jaki srebro daje z anjonem tiosiarczynów, wchodząc na miejsce metalu, związanego z siarką. Dla tego też rozpuszczają się w tiosiarczynie sodu nie tylko wszystkie związki srebrne, rozpuszczalne w amoniaku, lecz także niektóre nierozpuszczalne, albo raczej rozpuszczalne w nieznacznej mierze, jak np. bromek srebra.

Najtrwalszym ze złożonych związków srebra jest jon cyjanku srebra o składzie $Ag(CN)_2$. Powstaje on tak łatwo i szybko, że reakcją tą posługiwać się można do mianowania cyjanu. Zaprawia się ciecz alkalicznie i dodaje azotanu srebra; dopóki jon cyjanu jest obecny w nadmiarze, roztwór pozostaje przezroczystym; jak tylko stosunek atomu srebra na 2 cząsteczki cyjanu zostaje przekroczony, następuje strącanie cyjanku srebra.

Cyjanek potasu rozpuszcza wszystkie sole srebrne z wyjątkiem siarczku srebra; ten ostatni związek jest, obok siarczku rtęci, najtrudniej rozpuszczalnym siarczkiem w tej grupie.

Już przy omawianiu (patrz wyżej) stosunków tiosiarczynów do srebra uwydatniło się wielkie powinowactwo siarki względem srebra. Na tej samej zasadzie srebro metaliczne rozkłada siarkowodór z wywiązywaniem się wodoru, podobnie jak cynk rozkłada kwas solny; charakter metalów „szlachetnych“ znikł tu zupełnie. W cyjanku potasu też powinno się srebro rozpuszczać z wywiązywaniem się wodoru; doświadczenie istotnie stwierdza znaczną rozpuszczalność.

Sole srebra są w powszechnym użyciu w charakterze odczynnika na chlorowce, jednakże reagują one, jak już wspomniałem, jedynie wtedy, gdy znaj-

dują się w postaci jonów. Powolne strącanie, zachodzące podczas działania srebrem na organiczne związki chlorowcowe, które nie można uważać za sole w zwykłym znaczeniu tego wyrazu, zdaje mi się dowodzić, że nawet tego rodzaju ciała mogą być w znikomym stopniu dysocjowane.

4. R t ę ć.

Rtęć daje jony jedno- i dwuwartościowe; pierwsze są podobne do srebra, drugie do kadmu. Z miedzią też w pewnych razach zachowują się zgodnie. Charakterystyczną zwłaszcza dla rtęci jest skłonność tworzenia związków słabo dysocjowanych, co daje powód do licznych reakcyj „anomalnych“.

Jon jednowartościowy czyli jon rtęciawy daje, podobnie jak srebro, związki chlorowcowe trudno rozpuszczalne, dla których stopniowanie w rozpuszczalności zgadza się ze stopniowaniem odpowiednich związków srebra. Od ostatnich różnią się one tym, że dają z amoniakiem związki nierozpuszczalne, zabarwione na czarno; podczas gdy chlorek srebra rozpusza się w wodnym amoniaku, chlorek rtęciawy barwi się tylko od niego na czarno.

Z miedzią zachodzą niejaki podobieństwa pod względem przemiany wzajemnej jonów jedno- i dwuwartościowych, są jednak też i uderzające różnice. Tlenek rtęciawy np. przechodzi wprawdzie nader łatwo w rtęciowy, ale z chlorowcowych związków rtęci odwrotnie, niż to było z miedzią, dwuwartościowe są o wiele trwalsze od jednowartościowych. Siarczek rtęciawy nie istnieje, gdyż w chwili powstawania rozpada się na siarczek rtęciowy i rtęć metaliczną. Siarczek natomiast rtęciowy jest związkiem nadzwyczaj trwałym; dzięki swej nieznacznej rozpuszczalności jest on jedynym siarczkiem, nie rozpuszczającym się w kwa-

się azotowym. Zbliża się on nieco do siarczków grupy następującej, o tyle przynajmniej, że rozpuszcza się w siarczku potasu, co prawda dopiero w stężonym roztworze i w obecności ługu potasowego; przy rozcieńczeniu strąca się napowrót. W siarczku amonu nie rozpuszcza się.

Dwuwartościowy jon rtęciowy w solach, zawierających tlen i normalnie dysocjowanych, zdradza nader słabą zasadowość; sole jego w roztworze wodnym są w znacznej części rozłożone hydrolytycznie, ponieważ roztwór przezroczysty otrzymać można tylko w obecności nadmiaru wolnego kwasu. Związki chlorowcowe, odwrotnie, są zupełnie trwałe przy rozpuszczaniu i jednocześnie reakcje ich w wielu razach różnią się od reakcji soli tlenowych. Badanie przewodnictwa elektrycznego wykazuje, że związki chlorowcowe rtęci są nadzwyczaj słabo dysocjowane, tak iż w roztworach ich jony rtęciowe posiadają koncentrację bardzo nieznaczną. Ponieważ zaś, jakśmy to widzieli przedtem, związki o nieznaczej dysocjacji powstają zawsze, gdy tylko spotkają się ich jony, zatem i sole tlenowe rtęci, jeżeli w jakikolwiek sposób spotkają się z rozpuszczalnymi związkami chlorowcowymi, dają reakcje właściwe tym ostatnim. Następuje też w tym wypadku znaczne wywiązywanie się ciepła, gdy tymczasem działanie wzajemne dwóch soli obojętnych na siebie zachodzi według prawa zubożenia ciepłego, (termoneutralności) czyli działanie ciepła wynosi zero. Tlenek rtęciowy wobec większości kwasów jest zasadą nader słabą; jeżeli go jednak zmieszać ze związkami chlorowcowymi metalów lub ziem alkalicznych, to ciecz odrazu nabiera reakcji mocno alkalicznej. Działanie to najslabszym jest z chlorkami, najmocniejszym—z jodkami; do 90% jodku potasu rozkłada się od tlenku rtęciowego. Zjawisko polega z jednej strony na nieznaczej dysocjacji odpowiednich związków rtęciowych, z drugiej zaś na łączeniu się ostatnich z nad-

miarem soli alkalicznej chlorowca w sole alkaliczne nader trwałych kwasów rtęciochlorowcowodorowych. Trwałość tych związków złożonych wzrasta również wraz z ciężarem atomowym chlorowca.

Z tej samej przyczyny wynika zjawisko odwrotne, polegające na tym, że związki chlorowcowe rtęci z trudnością zaledwie rozkładają się od ługów. Chlorek rtęciowy wymaga do tego znacznego nadmiaru ługu, a na jodek ten odczynnik wogóle nie działa. Można go natomiast rozłożyć siarkowodorem lub siarczkiem alkalicznym.

Nakoniec w podobny też sposób objaśnić się dają reakcje, służące za podstawę przez Liebig'a podanemu postępowaniu w celu mianowania chloru (jako jonu). Roztwór azotanu rtęciowego w niewielkim nadmiarze kwasu azotowego daje z mocznikiem osad, chlorek zaś rtęciowy z mocznikiem osadu nie daje wcale. Przyczyna tkwi w tym, że w pierwszym roztworze znajduje się jonów dwuwartościowych rtęci więcej, niż to odpowiada iloczynowi rozpuszczalności trudno rozpuszczalnego związku z mocznikiem; w roztworze zaś chlorku rtęciowego naodwrot, jony dwuwartościowe rtęci obecne są tylko w bardzo nieznacznej ilości, i wartość krytyczna nie zostaje osiągnięta. Jeżeli zatem w roztworze znajduje się chlorek obok mocznika, i jeżeli dodać azotanu rtęciowego, to strącanie nie następuje dopóty, dopóki ten ostatni znajduje jeszcze chlor, niezbędny do dawania chlorku; najmniejszy nadmiar azotanu powoduje strącanie.

Wielkie powinowactwo rtęci do siarki czyni, że tlenek rtęciowy tak samo reaguje z tiosiarczkiem sodu i z siarczkiem sodowym jak i z jodkiem potasu; powstaje ciecz mocno alkaliczna. Toż samo działanie zachodzi z cyjankiem, rodankiem, azotanem potasu; we wszystkich tych wypadkach powstają związki złożone, w których rtęć daje nadzwyczaj mało jonów. Nawet

w związkach organicznych, które zawierają wodór, związany z siarką lub azotem, rtęć zastępuje wodór ze szczególną łatwością; z takich roztworów ług również wcale nie strąca tlenku rtęciowego lub strąca go tylko częściowo. Z tych samych powodów wynika działanie jodku potasu na sole rtęciawe, przy czym połowa rtęci wydziela się w stanie metalicznym. Reakcja ta jest podobną do działania kwasów na sole miedziawe; dwa jednowartościowe jony rtęci, dają jeden atom rtęci metalicznej i jeden jon dwuwartościowy, ostatni zaś natychmiast przechodzi w podwójny jodek potasowy i rtęciowy. Przy strącaniu siarkowodorem soli rtęciowych powstaje na razie osad biały, który stopniowo staje się czerwonym, brązowym i w końcu czarnym. Ciało białe jest związkiem siarczku rtęci ze znajdującą się w roztworze solą rtęciową, związkiem, który stopniowo rozkłada się od nadmiaru siarkowodoru. Na powietrzu siarczki rtęciowy się nie utlenia, jak to czynią wszystkie prawie siarczki metalów, ponieważ jest on o wiele trwalszy od tlenku albo od siarczanu, jak to wynika z tego, cośmy wyżej powiedzieli. Inny przykład nadzwyczaj trwałego związku złożonego rtęci, widzimy przy cyjanie. Cyjanek rtęci wogóle nie posiada już wcale dającego się wymierzyć przewodnictwa elektrycznego; nie strąca go ani ług ani żaden inny odczynnik z wyjątkiem siarkowodoru, wzgl. siarczków alkalicznych. Z cyjankiem potasu daje on bardzo trwałą sól potasową kwasu rtęcio-cyjanowodorowego. Cyjanek rtęci uważać można za typowy związek, pozbawiony, dzięki brakowi dysocjacji elektrolitycznej, zdolności do reagowania, to też pomimo silnych własności trujących jego części składowych (jeżeli zdarzą się w postaci jonów), nie jest on bardzo trującym. (Paul und Krönig. Ztschr. f. physik. Chemie 21, 414, 1896).

5. Ołów.

W przeciwieństwie do rtęci ołów posiada zaledwie nieznaczną skłonność do tworzenia związków złożonych; przeto reakcje jego są prawie zawsze normalne.

Ołów daje tylko jeden rodzaj jonów, mianowicie dwuwartościowe; jego wyższy tlenek nie jest zdolny do dysocjacji elektrolitycznej w stopniu, dającym się oznaczyć analitycznie. Prócz tego wodorotlenek ołowiu podobnie jak wodzian cynku może jeszcze odszczepiać wodór, przyczym wywiązuje się anjon zawierający tlen; wynika to z rozpuszczalności jego w alkaliach. Tak powszechnej wśród innych metalów ciężkich zdolności do dawania z amoniakiem i cyjanem trwałych związków złożonych, ołów nie posiada; jedyną reakcją anomalną, godną uwagi, jest zamieszczenie wodoru wodorotlenowego w oksy-związkach organicznych. Powstają przytym w cieczach alkalicznych sole rozpuszczalne kwasów złożonych, zawierających ołów; np. w zasadowym winianie amonu rozpuszczają się trudno rozpuszczalne sole ołowiowe. Podobną zdolność rozpuszczania tych ostatnich posiada tiosiarczyny sodu, który z solami ołowiu daje sól kwasu ołowiotiosiarkowego; jednakże związek ten rozkłada się szybko z wydzieleniem siarczku ołowiu, i nie jest używany w analizie.

Do analitycznego odosobnienia ołowiu służy siarczan. Cechuje go w przybliżeniu rozpuszczalność siarczanu strontu; należy przeto przy strącaniu użyć obfitego nadmiaru kwasu siarczanego i wydalić go przemywając alkoholem. Od siarczanu baru, który podobnie do niego wygląda, odróżnia się rozpuszczalnością w winianie amonu.

Siarczek ołowiu należy do siarczków łatwiej rozpuszczalnych; strąceniu jego zapobiec może już umiar-

kowanie stężony kwas solny. Dobrze jest zatem strącać go w roztworze rozcieńczonym.

Związki chlorowcowe ołowiu nie są na tyle trudno rozpuszczalne, by dobrze było używać je przy analizie. Jodek w roztworze stężonym daje z jodkiem potasu sól złożoną rozpuszczalną; wielka ilość wody rozkłada ją na części składowe. Dla tego też w roztworach jodku potasu o stężeniu stopniowo wzrastającym rozpuszczalność jodku ołowiu zrazu maleje dzięki zwiększaniu się ilości jonów jodu, i potem dopiero podnosi się wskutek powstawania soli złożonej.

6. B i z m u t.

Sądząc z typu związków bizmutu należałoby ten metal umieścić razem z arsenem i antymonem, należącym do następnej grupy metalów. Zgodnie z ogólną regułą, że ze wzrastającym ciężarem atomowym własności kwaśne słabną, bizmut utracił je już o tyle, że siarczek jego nie jest więcej w stanie dawać z siarczkami alkalicznymi rozpuszczalnych sulfosoli (siarkosoli) chyba w roztworze bardzo skoncentrowanym. Należy przeto przy analizie zaliczyć go do grupy miedzi. Bizmut daje katjon trójwartościowy, o charakterze bardzo słabo zasadowym. Sole jego wszystkie bardzo łatwo ulegają rozkładowi hydrolitycznemu i dają przytym osady soli zasadowych, trudno rozpuszczalnych. Reakcja ta jest charakterystyczną dla bizmutu. W wielu razach związki powstające można sobie przedstawić jako sole jonu jednowartościowego BiO^+ , wykazującego pewne podobieństwo do srebra lub do jednowartościowej rtęci. Zwłaszcza chlorek $BiOCl$ nie tylko nieznaczną rozpuszczalnością, ale nawet wyglądem zewnętrznym nie różni się od chloru srebra i kalomelu.

Skłonności dawania soli złożonych prawie nie znajdujemy w bizmucie; ani cyjan, ani amoniak nie rozpuszczają trudno rozpuszczalnych soli bizmutowych; bizmut byłby jedynym metalem ciężkim, któryby wcale nie wykazywał reakcji anomalnych, gdyby i tu oksydwiazki organiczne nie zapobiegały strącaniu się tlenku bizmutowego.

ROZDZIAŁ XI.

Metale grupy cyny.

1. Uwagi ogólne.

Metale grupy ostatniej dają również jak metale w grupie poprzedniej, siarczki, trudno rozpuszczalne w rozcieńczonych kwasach mocnych, różniące się jednak od poprzednich tym, że rozpuszczają się w siarczkuach alkalicznych. Rozpuszczalność ta polega na powstawaniu sulfosoli (siarkosoli), t. j. soli, zbudowanych podobnie do soli tlenowych, a mianowicie: zawierających tylko zamiast tlenu—siarkę. Tak powstałe sole alkaliczne rozpuszczają się w wodzie i rozpadają się przy dodaniu kwasu z wydzieleniem się siarczków metalów i wywiązywaniem się siarkowodoru. Pierwotnie powstaje wolny sulfokwas (siarkokwas), który jednakże nie jest trwałym i rozpada się w sposób wymieniony. Można by się zapytać, dla czego to zachodzi, gdyż w istocie, zarówno w soli obojętnej, jak i w kwasie wolnym zawiera się ten sam jon, na którego trwałość nie powinna mieć żadnego wpływu

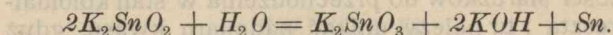
sama tylko obecność innego jonu. Odpowiedź brzmi, że z jednej strony siarczki alkaliczne, mogący powstać jako produkt rozpadu obok siarczku metalu, z drugiej zaś siarkowodor, są dysocjowane w stopniu nader rozmaitym; ponieważ ostatni jest związkiem bardzo słabo dysocjowanym, powstaje więc w jaknajwiększej ilości, a to prowadzi za sobą rozkład złożonego związku. Nadmiar kwasu mocnego działa tutaj z dwóch względów rozkładowo: popierwsze jeszcze bardziej obniża on dysocjację siarkowodoru i potęguje w ten sposób skłonność do rozkładu, powtórę zaś szybkość rozkładu katalitycznie się zwiększa dzięki obecności jonów wodoru. Wreszcie kwasy najlepiej przeciwdziałają skłonności siarczków do przechodzenia w stan koloidalny. Zresztą i tu należy unikać nadmiaru kwasu, gdyż niektóre z siarczków tej grupy rozpuszczają się w mocniejszych kwasach.

Zdolność tworzenia sulfosoli (siarkosoli) znajduje się w najściślejszym związku z właściwością tych metalów dawania z tlenem związków przeważnie o charakterze kwaśnym. Podobnie jak te w alkaliach, siarczki rozpuszczają się w siarczkach alkalicznych.

2. C y n a.

Cyna daje katjony dwuwartościowe: wyższy jej związek z tlenem jest bezwodnikiem odpowiedniego kwasu, jednakże istnienie czterowartościowych jonów cyny nie jest wykluczone. Własności dwuwartościowego jonu cyny posiadają odrębny charakter i nie wykazują najmniejszego podobieństwa do własności metalów dotąd rozważanych. Nader charakterystyczną jest łatwość, z jaką związki tlenku cynawego przechodzą w związki szeregu wyższego, dzięki czemu występują one jako energiczne środki odtleniające.

Wodorotlenek cynawy rozpuszcza się w alkaliach; może zatem dawać anjon SnO_2'' . Roztwór alkaliczny jest nadzwyczaj energicznym środkiem redukującym i odtlenia nawet sole bizmutowe z ich roztworów, przy czym powstaje charakterystyczny osad o czarnej barwie. Z roztworu stężonego strąca się stopniowo cyna metaliczna, podczas gdy jednocześnie powstaje sól kwasu cynowego. Przebieg reakcji można tłumaczyć sobie w ten sposób, że jon dwuwartościowy soli kwasu cynawego SnO_2'' przechodzi w jon cynianów SnO_3'' , również dwuwartościowy; niezbędny ku temu tlen odszczepia się od drugiego jonu SnO_2 . Przebieg reakcji da się przedstawić za pomocą wzoru:



Jak to już wnosić można z rozpuszczalności wodzianu cynawego w alkaliach, jest on zasadą nader słabą, to znaczy, jest to ciało, które z trudnością dopiero oddaje wodorotlen i którego metal usiłuje pozostać związanym z tlenem. Sole cynawe reagują zatem kwaśno i ulegają rozkładowi hydrolitycznemu.

Siarkowodór daje z solami cynawymi czarno-brunatny osad siarczku cynawego, który sam przez się nie rozpuszcza się w siarczku amonu; natomiast żółty siarczek amonu rozpuszcza go, przyczym przyłącza się doń siarka i powstaje siarkocynian amonu $(NH_4)_2SnS_3$. Ponieważ zjawisko to nie jest zwyczajną reakcją jonów, wymaga przeto do ukończenia swego pewnego dającego się wymierzyć (skończonego) czasu; aby zatem reakcję doprowadzić do końca, należy przez pewien czas słabo ogrzewać i powtórzyć operację rozpuszczania ze świeżą porcją siarczku amonu. Z roztworu kwas strąca żółty siarczek cynowy.

Kwas cynowy występuje w kilku odmianach, łatwo przechodzących jedna w drugą. W wodzie nie

rozpuszcza się we właściwym tego słowa znaczeniu prawie wcale, bardzo chętnie natomiast tworzy roztwory koloidalne, z których strącić go można zwykłymi środkami; najskuteczniejszymi okazują się kwas siarczany i jego sole. Roztwór wodny czterochlorku cyny nie zawiera wprawdzie oznaczalnej ilości czterowartościowych katjonów cyny, jak to wynika z doświadczeń termochemicznych Thomsena oraz elektrolitycznych Hittorfa; jednakże niektóre reakcje, zwłaszcza działania odtleniające roztworów tlenku cynawego w kwasie solnym, dowodzą obecności conajmniej nieznacznej ilości takich jonów. Wobec tego powinna by się znajdować jednocześnie w roztworze pewna ilość niedysocjowanego czterochlorku cyny.

Z roztworu czterochlorku cyny strąca się przy zobojętnianiu ługiem lub amoniakiem galaretowaty kwas cynowy. Ponieważ, jak wspominaliśmy, w roztworze niema znaczniejszej ilości dysocjowanego lub niedysocjowanego czterochlorku cyny, to być może zjawisko to tłumaczy się tym, że w kwaśnym roztworze pewne koloidy bardzo długo mogą pozostawać w stanie rozpuszczonym, gdy tymczasem zaraz się strącają, jak tylko roztwór dokładnie zobojętnimy.

Kwas krzemowy zachowuje się zupełnie tak samo; jeżeli dokładnie zobojętnić rozcieńczony roztwór szkła rozpuszczalnego, to ciecz nader szybko krzepnie, natomiast wielki nadmiar kwasu pozwala pozostać jej przezroczystą.

Co się tyczy kwasu cynowego, to należy wyjaśnić ten szczegół, że będąc strąconym przez zobojętnienie, nanowo z łatwością rozpuszcza się w kwasach. W ługach strącony kwas cynowy rozpuszcza się naturanie łatwo; amoniak jest na to zbyt słabym, lub też on jest względem amoniaku zbyt słabym, co na jedno wychodzi.

3. Antymon.

Antymon daje jony trójwartościowe o charakterze nader słabo zasadowym. Prócz tego istnieje pięciotlenek, który jest bezwodnikiem również nader słabego kwasu. Ostatni na podobieństwo kwasu fosforowego występować może w kilku odmianach, które jednak daleko łatwiej przechodzą jedna w drugą, niż to ma miejsce w kwasie fosforowym.

Sole antymonu trójwartościowego woda rozkłada hydrolitycznie w stopniu tak wielkim, iż mogą one utrzymać się w roztworze jedynie przy znacznym nadmiarze kwasu wolnego. Aby umożliwić łatwiejsze obchodzenie się z temi solami, korzystają z bardzo wybitnej skłonności antymonu do zastępowania wodoru wodorotlenu w oksydwiazkach organicznych w postaci jednowartościowego antymonilu SbO . Związki powstające przytym są tak trwałe, iż nie ulegają żadnej zmianie nawet w kwaśnym roztworze, co znowu jest następstwem nader słabych własności zasadowych tlenku antymonawego. Najczęściej w analizie używa się w tym celu kwasu winnego; winian antymonilu, powstający przytym, nie rozkłada się od wody i rozcieńczonych kwasów w obecności nadmiaru kwasu winnego; można tedy roztwory antymonu po dodaniu kwasu winnego rozcieńczać wodą i strącania nie będzie.

Siarkowodór strąca z roztworów soli antymonawych żółto-czerwony trójsiarczek antymonawy. Jest on cokolwiek rozpuszczalny w stężonym kwasie solnym; należy zatem strącać z roztworów rozcieńczonych. Trójsiarczek rozpuszcza się w żółtym siarczku amonu, przyłączając siarkę i dając siarkoantymonian; z roztworu tego kwasy strącają żółto-czerwony pięciosiarczek antymonu, przyczym wydziela się siarkowodór. Teorję wszystkich tych reakcji podaliśmy wyżej.

Jeżeli siarczek antymonawy będziemy rozpuszczali w kwasie solnym średniej mocy aż do nasycenia, i rozcieńczymy ciecz wodą, to strąca się osad trój-siarczku. Ponieważ w roztworze rozcieńczonym kwas solny i siarkowodór, które zachowują równowagę względem antymonu, znajdują się w tym samym stosunku do siebie, co i w roztworze stężonym, przeto niema, jakby się zdawać mogło, powodu do powstawania osadu. Przyczyny należy szukać w tym, że wraz z wzrastającym rozcieńczeniem dysocjacja siarkowodoru, który jest kwasem słabym, daleko szybciej wzrasta, niż dysocjacja kwasu solnego, który nawet w mocniejszym roztworze jest znacznie dysocjowany, nie wiele więcej przeto zyskać może przez rozcieńczenie. Jednakże jest to tylko jedna z przyczyn współdziałających. Dokładne rozwiązanie tego zagadnienia doprowadziłoby do rozważań zbyt zawiłych, które wychodzą po za zakres tej książki.

Tlenek antymonawy rozpuszcza się w ługach; jest zatem w stanie dać anjon. Sądząc ze składu soli sodowej krystalicznej anjon ten jest jednowartościowym i posiada wzór SbO_2' . Roztwór działa odtleniająco, przyczym SbO_2' przechodzi w SbO_3' .

Z soli kwasu antymonowego należy zwrócić uwagę na sól sodową, która tworzy się jako sól kwaśna podług typu pirofosforanów i dzięki swej nierozpuszczalności używa się do wykrywania sodu.

Trójfluorku antymonu woda nie strąca. Badanie przewodnictwa elektrycznego roztworu tego związku wykazuje, że jest on bardzo złym przewodnikiem; fluorek antymonawy jest zatem tylko w nieznacznym stopniu dysocjowany, i zawartość jonów antymonu w roztworze jest zbyt małą, by dać z jonami wodorotlenu wody wartość iloczynu rozpuszczalności, odpowiadającą tlenkowi antymonawemu. Jeszcze trwalszym jest trójfluorek antymonu w obecności nadmiaru kwasu fluorowodorowego, powstaje przytym na podobień-

stwo kwasu borofluorowodorowego kwas antymono-fluorowodorowy, który odszczepia jeszcze daleko mniejszą ilość jonów antymonawych.

4. A r s e n.

Arsen jest ogniwem, łączącym metale z niemetalami; nie jest on już prawie w stanie dać katjonu prostego, chętnie jednak daje anjony złożone rozmaitego rodzaju. Z tych analitycznie ważnymi są jony kwasu arsenawego, arsenowego i odpowiednie związki siarkowe. Trójtlenek arsenu rozpuszcza się w kwasie solnym szybciej i obficiej, niż w wodzie czystej. Stąd wniosek niewątpliwy, iż między jonami kwasu solnego i trójtlenku arsenu zachodzi reakcja, i to pomimo małej ilości tych ostatnich, co widać z nader nieznacznego przewodnictwa. Na zmniejszenie się dysocjacji kwasu, spowodowane przez kwas solny, zjawisko to sprawdzić się nie da, gdyż, jeżeli nawet zmiana jest stosunkowo wielką, mimo to, dzięki nader nieznaczonej ilości jonów kwasu, przyrost bezwzględny części niedysocjowanej prawie równa się zeru. A ponieważ równowaga w roztworze zachodzi zarówno w tej części, jak i w dysocjowanej, przeto na tej zasadzie rozpuszczalność nie może zmieniać się w sposób, dający się oznaczyć. Pozostaje tedy jedynie przypuszczenie, że w roztworze trójchlorek arsenu znajduje się w stanie dysocjowanym i niedysocjowanym. Przypuszczenie to staje się prawdopodobnym dzięki temu także, że z roztworu, zawierającego kwas solny, ulatnia się przy nagrzewaniu trójchlorek arsenu. Należałoby przeto w roztworze, o którym mowa, przypuścić w samej rzeczy istnienie prostych katjonów arsenu, chociaż, jak na teraz, nie posiadamy środka do oznaczenia ich koncentracji. Posunięcia tej kwestji naprzód oczekiwać należy od zbadania trójtlenku arsenu w innych kwasach.

Siarkowodór strąca z kwaśnego roztworu kwasu arsenawego trójsiarczek arsenu; roztworów alkalicznych nie strąca. W roztworze obojętnym, zawierającym zwłaszcza mało ciał obcych, powstaje siarczek koloidalny, który przechodzi przez filtr. Można go strącić kwasem. W kwasach siarczek ten bardzo trudno się rozpuszcza. Kwas solny tak mocny, że z łatwością rozpuszcza siarczek antymonawy, nie działa nań zupełnie; korzystają z tego, by oddzielić te dwa ciała od siebie. Zachowanie się takie polega nie tylko na małej rozpuszczalności siarczku arsenawego, lecz co najmniej tyleż na tej okoliczności, że arsen z trudnością tylko daje katjony.

Trójsiarczek arsenu rozpuszcza się nietylko w siarczku amonu, ale nadto w amoniaku, a nawet w węglanie amonu; tą ostatnią własność też można wyzyskać w celu oddzielenia tego związku od siarczku antymonu. Przyczyna tej reakcji polega na tym, że w solach zarówno kwasu arsenowego, jak i arsenawego tlen można zamieniać na siarkę we wszystkich prawie stosunkach, i pomimo to stosunki rozpuszczalności i trwałości nie ulegają zasadniczej zmianie.

Kwasu arsenowego siarkowodór zrazu nie strąca; reakcja zaczyna się stopniowo, przyczym wydziela się siarka i powstaje trójsiarczek. Obecność kwasów wolnych przyspiesza reakcję, jak również ogrzewanie, mimo to jednak zachodzi ona tak wolno, iż lepiej prowadzi do celu odtlenienie kwasu arsenowego za pomocą środka skuteczniejszego i dogodniej dającego się zastosować. Kwas siarkawy jest tutaj zupełnie odpowiedni.

Z roztworów kwasu arsenowego, zawierających kwas solny, arsen przy ogrzewaniu nie ulatnia się, gdyż pięciochlorek arsenu powstaje w ilości nie dającej się oznaczyć, a kwas arsenowy sam przez się lotnym nie jest.

ROZDZIAŁ XII.

Niemetale.

1. Uwagi ogólne.

Jako na charakterystyczną właściwość metalów wskazać można na to, że są one w stanie dawać kationy proste (złożone z jednego tylko pierwiastku). Przeciwnie, anjony proste rekrutują się wyłącznie z grupy niemetalów. Jak natomiast metale zdolne są do dawania anjonów złożonych, podobnież i z niemetalów powstają kationy złożone. Liczba ich naturalnie jest znacznie mniejszą; w dziedzinie chemii nieorganicznej mamy jedynie amoniak, w organicznej—jego produkty zastąpienia, następnie także produkty związków analogicznych fosforu, arsenu, antymonu, jak również zasady grupy siarki. W końcu zaliczyć tu jeszcze trzeba zasady jodonium, wykryte przed kilku laty przez W. Meyer'a.

Podział anjonów z powodu ich natury bardziej złożonej przedstawia daleko więcej trudności, niż podział przeważnie prostych kationów; najlepiej kierować się tu wartościowością: wtedy przynajmniej nie będą oddzielone od siebie ciała, należące do grup naturalnych, bez względu na to że będą połączone razem niektóre ciała mniej spokrewnione.

Stosownie do tego podziału zajmiemy się naprzód jednowartościowcami chlorowcami, których anjony złożone przeważnie są również jednowartościowe, następnie grupą siarki—dwuwartościową z dwuwartościowcami anjonami złożonemi, potem trójwartościowcami anjonami złożonemi grupy fosforu (proste anjony trójwartościowe nie są znane) i w końcu anjonami cztero- i więcej wartościowcami.

2. Chlorowce.

Chlor, brom i jod składają się na blisko spokrewnioną grupę katjonów jednowartościowych, których własności zmieniają się prawidłowo w porządku ciężarów atomowych. Specyficznym odczynnikiem na nie jest srebro, które daje z nimi osady białe trudno bardzo rozpuszczalne, czerniejące na świetle zwłaszcza wobec nadmiaru srebra. Taką samą reakcję daje jon rtęciawy, talawy i w stopniu nieznacznym jon miedziawy. Jednowartościowy bizmutyl BiO też tu można zaliczyć.

Skłonność do dawania jonów wzrasta u chlorowców wraz z ciężarem atomowym. Że jednak rozpuszczalność zwykle bywa najmniejszą w związkach jodu, przeto zdarza się często, że związki jodu wydają się w pewnych warunkach trwalszemi od odpowiednich związków bromu i chloru. Można zauważyć w tym względzie taką regułę, że w reakcjach, w których występuje chlorowiec wolny, jod jest najslabszym; tam jednak, gdzie zachodzi reakcja czysto jonowa, a więc wymiana podwójna, jod ma przewagę. To też jodek potasu pod działaniem chloru daje chlorek potasu i jod wolny, a zato chlorek srebra przez gotowanie z roztworem jodku potasu przechodzi w jodek srebra, podczas gdy chlorek potasu pozostaje bez wpływu na jodek srebra.

Obiedwie tylko co wymienione okoliczności stanowią zarazem podstawę rozmaitych sposobów oddzielania od siebie chlorowców, gdy znajdują się one razem. Istnieje np. spora liczba słabych środków utleniających, jako to sole żelazowe lub miedziowe, których działanie wystarcza wprawdzie, by przemóc niewielką skłonność jodu do dawania jonów, lecz nie jest w stanie przemienić bromu ani chloru w pierwiastek wolny. Po większej części działanie jest tylko

częściowe; można jednak uczynić je, praktycznie biorąc, zupełnym, jeżeli, usuwając ciągle wolny jod w miarę wydzielania się jego, unicestwić działanie jego masy. Przeważnie skutecznia się to za pomocą destylacji; można jednakże osiągnąć ten sam zupełnie rezultat za pomocą wyklócania z innym rozpuszczalnikiem, np. siarczkiem węgla.

Tak samo postępować można w celu oddzielenia bromu od chloru, jeżeli tylko znajdzie się odpowiedni środek utleniający. Według pomiarów wykonanych przez Bancroft'a nad siłą elektrobodźczą rozlicznych środków utleniających i odtleniających, z ciał przezeń zbadanych należałoby tu używać jedynie kwasu jodowego (jodan potasu i kwas siarczany). Postępowanie takie wypróbował tymczasem (Ztschr. f. anorg. Chemie, 10, 387. 1895) S. Bungarszki i opracował jako metodę, dającą się skutecznie zastosować. Być może też zastosować się daje wodny nadtlenek manganu z kwasem siarczanym w zimnym roztworze rozcieńczonym, przyczym brom należałoby wyklócać z chlороformem lub innym podobnym rozpuszczalnikiem.

W celu ilościowego oznaczenia dwóch chlorowców obok siebie, z korzyścią zastosować można analizę pośrednią, jeżeli obadwa chlorowce znajdują się w ilościach nie zbyt różnych. Postępowanie w postaci najprostszej polega na oznaczeniu objętościowym ilości srebra, niezbędnego do zupełnego strącenia i na zważeniu osadu. Z pierwszego pomiaru można wyliczyć, wiele powinien był by ważyć osad, gdyby zawierał w sobie wyłącznie jeden albo drugi chlorowiec. Różnice tych dwóch liczb względem liczby otrzymanej doświadczalnie mają się w stosunku odwrotnym do ilości obudwu chlorowców. Można też obadwa chlorowce strącić dokładnie roztworem srebra, osad zważyć, następnie, prażąc w strumieniu mocniejszego chlorowca, w zupełności przeprowadzić w odpowiedni związek srebra i znów zważyć; rachunek jest podo-

bny, jak i w wypadku poprzednim. Wyżej już było wyłuszczone, jak zachowują się związki srebra, jeżeli chlorowiec znajduje się tylko w nader nieznacznej ilości.

Od trzech omawianych chlorowców odróżnia się fluor w wysokim stopniu. Nie daje on związków nierozpuszczalnych ani ze srebrem, ani z innymi wyżej wymienionymi metalami, zato je daje z ziemiemi alkalicznymi, które znowu z chlorowcami dają związki rozpuszczalne. Zaznacza się tu także sama różnica w zachowaniu się pierwiastku o najniższym ciężarze atomowym, jaka daje się zauważyć w licie i berylu. Oznaczenie fluoru uskutecznia się za pomocą utworzenia lotnego czterofluorku krzemu, który woda rozkłada na kwas krzemowy i krzemofluorowodorowy.

Oznaczenie chlorowców swobodnych najłatwiej wykonać na jodzie, który z klajstrem krochmalnym daje zabarwienie niebieskie. Zabarwienie to należy do łatwo ulegającego dysocjacji połączenia, względnie— stałego roztworu tych obu ciał; przy nagrzewaniu rozpada się ono na obiedwie części składowe i zabarwienie znika; podczas ochładzania znów powraca, gdyż związek powstaje nanowo. Dysocjacja widocznie i przy zwykłej temperaturze zachodzi w dość znacznym stopniu, gdyż jod w tym związku zachowuje się prawie tak jak jod wolny; tylko w niektórych reakcjach przebiegających powoli, poznać można po opóźniającym działaniu klajstru, że koncentracja jodu wolnego jest mniejszą dzięki obecności klajstru.

Inną, bardzo czułą reakcją na wolny jod jest mocne czerwono-fioletowe zabarwienie roztworu jego w rozpuszczalnikach takich, jak siarczek węgla lub chloroform. Ponieważ rozpuszcza się on w nich daleko łatwiej, niż w wodzie, zatym przy wyklócaniu przechodzi on do nich prawie całkowicie; stosunek podziału dla siarczku węgla wynosi 1 : 410. Przeciwnie, jony jodu bez porównania łatwiej rozpuszczają się

w wodzie, niż w innych rozpuszczalnikach. Stosownie więc do tego, czy jod przeprowadzamy w stan wolny, czy też jonowy, przechodzi on przy wyklócaniu do tego lub innego rozpuszczalnika. Może to mieć zastosowanie przy oznaczaniu nader małych ilości jodu: jod za pomocą odpowiedniego środka utleniającego przeprowadzamy w stan wolny, rozpuszczamy w siarczku węgla i po usunięciu tego ostatniego możemy mianować tiosiarczynem w ten sposób, że fioletowy roztwór w siarczku węgla wyklócamy z tiosiarczynem stopniowo dodawanym, aż do odbarwienia roztworu. Środek utleniający nie powinien przechodzić do siarczku węgla; używa się w tym celu kwasu azotowego. Nader pięknie widzieć się daje przejście jodu z jednego rozpuszczalnika do innego stosownie do stanu, w jakim się on (jod) znajduje, jeżeli do roztworu soli jodowej, do którego dodano siarczku węgla, nalać wody chlorowej; z początku wywiązuje się wolny jod i siarczek węgla zabarwia się na fioletowo; jeżeli jednak będziemy dalej dolewali wody chlorowej, to roztwór się znów odbarwi, przyczym jod przechodzi w jon kwasu jodowego, który rozpuszcza się w wodzie. Brom nie tak wyraźnie jak chlor zamienia jod na kwas jodowy, gdyż skłonność do dawania jonów jest w nim znacznie mniejszą, tak iż w roztworze mogą istnieć bromki jodu, nie przechodząc w bromowodór i kwas jodowy, t. j. w jony bromu i kwasu jodowego obok jonów wodoru. Wskutek tego siarczki węgla zwłaszcza w roztworach stężonych zabarwia się na żółtobrunatno od rozpuszczonego bromku jodu, którego woda nie rozkłada, i dopiero przy bardzo znacznym rozcieńczeniu, kiedy powstawanie jonów poczyniło odpowiednie postępy, zachodzi ta sama reakcja, co i przy chlorze.

Brom wolny można poznać po zapachu i żółto-czerwonej barwie, widocznej w roztworach jego. On również daleko łatwiej rozpuszcza się w siarczku węgla

i podobnych rozpuszczalnikach, niż w wodzie, a zatem można go tam skoncentrować za pomocą wyklócania, przez co ułatwia się jego rozpoznanie. W celu oznaczenia ilościowego, zastępujemy go zawsze przez dodanie soli jodowej wolnym jodem, który następnie mianujemy tiosiarczynem; na brom wolny nie można działać tiosiarczynem, ponieważ chlorowiec ten przeprowadza go nie w czterotyjonian lecz w kwas siarczany, siarkę wolną i t. d.

Jod, brom, i w mniejszym stopniu chlor daleko łatwiej rozpuszczają się w roztworach swych soli i kwasów wodorowych, niż w wodzie czystej. Jest to dowodem, że część chlorowca znajduje się w roztworze nie w zwykłym swoim stanie; część, która w wodzie czystej przeszła do roztworu ponad iloczyn rozpuszczalności, musi się w niej znajdować w odmiennej postaci. Okazało się, że chlorowiec wolny łączy się z jednoimiennym jonem, dając jon złożony J_3 lub Br_3 , który częściowo jest dysocjowany. Zatem, reakcje chlorowców wolnych, takie, jakimi je znamy w roztworach wodnych, są przedewszystkiem reakcjami tych związków podwójnych, które wszakże nader łatwo odszczepiają wolny chlorowiec.

Po zapachu chlor w stanie wolnym również można poznać; oznaczenie ilościowe jego skuteczniejszą jest też, oznaczając równoważną ilość jodu, wyrugowanego przezeń z jodku potasu. Wskutek wielkiej lotności jego, często chwyta się go w rozcieńczonym ługu, przyczym daje on podchloryn (sól kwasu podchloraowego) i chlorek; przez dodanie kwasów wywiązuje się znowu wolny chlor w tej samej ilości, co poprzednio. Przy dłuższym staniu cieczy część podchlorynu przechodzi w chloran, który tylko z wolna rozkłada się od kwasów; w takich razach łatwo otrzymać rezultaty zbyt małe.

3. Cyjan i rodan.

Do chlorowców zbliżają się w niektórych reakcjach obadwa jony złożone: cyjan CN i rodan CNS . Zwłaszcza ich sole srebrne trudno rozpuszczalne mają ten sam wygląd co i sole chlorowców.

Cyjan wyróżnia się przez łatwość, z jaką tworzy jony złożone, które nie dają zwykłych reakcji cyjanu. Tak, w żelazocyjanku potasu znikają specyficzne własności trujące, charakteryzujące wszystkie związki, zawierające jon cyjanu. Kiedy była mowa o metalach, wymieniliśmy ważniejsze z tych jonów złożonych, jak również zbadaliśmy ich nader rozmaitą trwałość. Większość reakcji analitycznych cyjanu polega na powstawaniu takich połączeń. Jeden z najdogodniejszych i najczulszych sposobów wykrywania cyjanu polega na otrzymywaniu żelazocyjanku żelazowego czyli błękitu pruskiego. Do cieczy dodaje się mieszaniny soli żelazawej i żelazowej, dolewa się ługu potasowego i ogrzewa przez pewien czas; w obecności jonów cyjanu powstaje wtedy błękit pruski, i po zakwaszeniu otrzymuje się błękitny osad lub w razie bardzo małej ilości cyjanu, tylko błękitnozielone zabarwienie. Roztwór alkaliczny należy ogrzewać przez pewien czas, gdyż tworzenie się błękitu pruskiego nie jest reakcją jonową, wymaga przeto pewnego dającego się wymierzyć czasu.

Inne postępowanie polega na tym, że wyparuje się roztwór z nadmiarem żółtego siarczku amonu. Cyjan przechodzi wtedy w rodan, który łatwo poznać po charakterystycznej reakcji z solami żelazowymi.

W celu ilościowego oznaczenia albo się strąca roztworem srebra i waży cyjanek srebra wysuszony, albo posługuje metodą objętościową, opisaną na str. 156.

123 Rodan lub siarkocyjan wyróżnia się swym mocnym czerwono-brunatnym zabarwieniem, jakie daje z solami żelazowymi. Zabarwienie to należy do niedysocjowanej części soli, przeto wszystkie czynniki, uszczuplające tę część, osłabiają też lub niszczą zabarwienie i odwrotnie. Dla tego też zabarwienie czerwone słabnie, jeżeli dodać do cieczy jakiej soli obojętnej, np. siarczanu sodu; dodane bowiem jony kwasu siarczanego przeprowadzają część jonów żelazowych w sól niedysocjowaną, gdyż siarczan żelazowy, jako sól kwasu dwuzasadowego jest słabiej dysocjowany, niż wodorotlenek żelazowy. Odwrotnie, reakcja staje się wyraźniejszą przy wyklócaniu z eterem, gdyż niedysocjowany zabarwiony rodanek żelazowy przechodzi do eteru, i w roztworze wodnym musi powstać świeży rodanek. Jeżeli zmieszamy z sobą rodanek potasu i sól żelazową w ilościach równoważnych, to żadną miarą nie osiągniemy maximum zabarwienia; wzrasta ono raczej znacznie przez dodanie tak dobrze jednego, jak i drugiego składnika, gdyż przez dodanie jednego z dwu jonów równowaga zostaje zakłóconą w kierunku spotęgowanego powstawania niedysocjowanej soli żelazowej. Z roztworami koloidalnego tlenku żelazowego nie otrzymuje się czerwonego zabarwienia, gdyż tego rodzaju roztwór nie zawiera wcale jonów żelazowych.

Toż samo stosuje się do czerwonego nadżelazocyjanku potasu.

Oznaczenie ilościowe rodanu uskutecznia się za pomocą strącenia azotanem srebra, albo, w obecności innych ciał strączanych srebrem, za pomocą utleniania i oznaczania powstałego kwasu siarczanego.

4. Kwasy tlenowe jednozasadowe.

Kwasy HNO_3 , $HClO_3$, $HClO_4$, $HBrO_3$, HJO_3 są w ten sam sposób podobne do siebie, jak i kwasy

chlorowcowodorowe. Charakterystyczną cechą ich jest to, że dają prawie wyłącznie sole rozpuszczalne; stojący na krańcu kwas jodowy stanowi wyjątek, gdyż daje niektóre sole trudno rozpuszczalne, zwłaszcza sól barową. Bromian baru już łatwiej się rozpuszcza, chloran—najłatwiej.

Reakcje analityczne tych anjonów polegają nie na właściwych reakcjach jonowych, lecz na chętnym oddawaniu tlenu, przy czym powstające związki łatwo rozpuszczają.

Sole jonów ClO , ClO_2 , ClO_3 , ClO_4 , BrO_3 , JO_3 , przy nagrzaniu dają sole samych chlorowców, które łatwo poznać w sposób zwykły; należy przytym zauważyć, że związki tlenowe stają się tym trwalszemi, im więcej zawierają tlenu. Jest to wprost przeciwne temu, co możnaby oczekiwać podług analogji z innymi grupami.

Wykrycie kwasu azotowego najdogodniej daje się skutecznić za pomocą soli żelazawej w roztworze stężonym kwasu siarczanego; jeżeli nalać nań warstwę cieczy badanej, to otrzyma się w miejscu zetknięcia pas o barwie brunatnofioletowej. Zabarwienie to należy do powstającego tam katjonu złożonego, zawierającego składniki tlenku azotu obok żelaza. Wynika to ztąd, że wszystkie sole żelazawe dają tę reakcję, niezależnie od związanego w nich kwasu. Jon złożony tlenku azotu i żelaza nie jest bardzo trwałym, gdyż rozkłada się już przy gotowaniu. Zachodzi to w ten sposób, że niewielka część obecnego tlenku azotu, odszczepionego dzięki dysocjacji, ulatuje z parą wodną; dla przywrócenia równowagi musi przeto odszczepiać się coraz to nowa ilość tlenku azotu, póki związek w zupełności się nie rozłoży. Takież samo zjawisko powinno być wywołane przez przepuszczanie przez roztwór gazu obojętnego; doświadczenia takie nie są mi znane.

Na takiej samej reakcji polega oznaczanie ilościowe kwasu azotowego, przyczym za podstawę do pomiarów służyć może zarówno utlenianie się soli tlenku żelazawego, jak i wywiązujący się tlenek azotu. Pierwsze postępowanie jest dogodniejsze, daje się jednak stosować tylko wtedy, gdy nie są obecne żadne ciała utleniające albo odtleniające; drugie, opracowane przez Schlösing'a, jest bardziej złożone, lecz daje się stosować ogólniej.

Wyróżnienie jakościowe rozlicznych stopni utlenienia chloru polega na rozmaitej ich trwałości; kwas podchloraawy poddaje się już na zimno działaniu rozcieńczonego kwasu solnego, przyczym wywiązuje się chlor, kwas chlorowy dopiero przy ogrzaniu, nadchloraowy zgola pozostaje nietknięty *).

W celu oznaczenia ilościowego mierzy się utleniające działanie, najprościej za pomocą jodowodoru, t. j. jodku potasu i kwasu solnego. Kwas podchloraawy utlenia w jednej chwili, chlorowy wymaga do tego dłuższego czasu.

Kwasu nadchloraowego nie można wogóle oznaczyć w ten sposób; można go stracić w postaci soli potasowej trudnorozpuszczalnej za pomocą octanu potasu i alkoholu. Większy nadmiar pierwszego jest tu bardzo pożądany wskutek znacznej stosunkowo rozpuszczalności nadchloraanu potasu. Jeżeli tego postępowania zastosować nie chcemy, to nadchloraan za pomocą prażenia przeprowadzamy w chlorek.

Kwas bromowy nie bardzo szybko rozkłada się za pomocą jodowodoru; kwas jodowy w jednej chwili jak również nadjodowy. Przytym kwas bromowy prze-

*) Z powodu tej nadzwyczaj małej szybkości utleniania oznaczenie kwasu nadchloraowego obok innych, o mniejszym potencjale utleniania, jest niewykonalnym za pomocą utleniacza, zajmującego miejsce pośrednie (por. postępowanie przy kwasie jodowym.) Na tę okoliczność zazwyczaj nie zwraca się uwagi i dochodzi się do mylnego tłómaczenia faktów.

chodzi w bromowodór, to znaczy brom przyjmuje stan jonowy; przeciwnie, kwas jodowy i nadjodowy wydzielają swój jod w stanie wolnym. Ilość wywiązującego się jodu wolnego jest dla kwasu jodowego tą samą, co i dla kwasu bromowego, mianowicie 6 atomów jodu.

Wielce uwagi godną jest okoliczność, że niższe kwasy tlenowe chloru i bromu, są to kwasy nader słabe; zatem przyłączenie się tlenu do bardzo mocnych kwasów wodorowych w stopniu nader znacznym obniża zdolność do dysocjacji. O przyczynie tego zjawiska, stojącego w uderzającej sprzeczności ze znanym działaniem acydyfikującym (potęgującym kwasowość) tlenu, nic nie wiemy, najprędzej można ją upatrywać w zmianie wartościowości chlorowca; tak np. w siarcz-kach alkilów siarka o działaniu ujemnym nabiera wybitnego charakteru zasadowego przy przejściu w czterowartościową siarkę sulfinów.

Przeskok ten ma też rzeczywiście miejsce jedynie przy przejściu kwasów wodorowych w najniższe kwasy tlenowe; w szeregu tych ostatnich moc kwasu wzmagą się w sposób prawidłowy wraz z wrastającą zawartością tlenu.

5. Kwasy siarki.

Siarka daje z tlenem wielką liczbę rozlicznych anjonów, wyłącznie dwuwartościowych. Tu zalicza się też sam jon siarki, który również jest dwuwartościowym, lecz w roztworach wodnych przechodzi przeważnie pod działaniem wody w jon jednowartościowy SH' ; w każdym razie jednak i w roztworach wodnych, mianowicie o znaczniejszej koncentracji należy przypuścić istnienie pewnej ilości jonów dwuwartościowych S'' .

Roztwory siarkowodoru są nader mało dysocjowane, mianowicie prawie wyłącznie na H i SH' .

W obecności innych kwasów mocniejszych dysocjacja się zmniejsza, odpowiednio do koncentracji jonów wodoru. Na tym polega, jak to już wyżej było wyłuszczone, działanie rozpuszczające, wywierane przez pewne kwasy na siarczki metalów, tym znaczniejsze, im większą jest koncentracja jonów wodoru. Zresztą wchodzi tu jeszcze w grę rozpuszczalność siarczków w wodzie, o czym już również mówiliśmy.

Rozpoznanie siarkowodoru znacznie ułatwia zapach jego, którego niepodobna nie poczuć. Przedmiotowo można wykryć siarkowodór, poddając działaniu badanego gazu t. zw. papierek ołowiany (bibułę umoczoną w octanie ołowiu); czernienie zdradza obecność siarkowodoru.

W celu oznaczenia ilościowego albo strącamy w postaci siarczku, albo korzystamy z własności odtleniających, najczęściej przeprowadzając wolny jod w jodowodór.

Ponieważ oznaczenie ilościowe za pomocą roztworu jodu nadzwyczaj łatwo wykonać dokładnie, należy przeto oddać pierwszeństwo temu postępowaniu, trzeba tylko używać roztworów bardzo rozcieńczonych i zabezpieczyć się przed stratami od utleniania się gazu.

Jony siarki, tak jak istnieją w roztworach siarczków alkalicznych, dają przy dodaniu nitroprusydku sodu piękne zabarwienie fioletowe, spowodowane prawdopodobnie przez powstanie nowego anjonu; już w cieczy alkalicznej jest on mało trwałym, w kwaśnej rozpada się w jednej chwili. Następnie, siarczki alkaliczne tworzą na srebrze metalicznym charakterystyczną plamę brunatną siarczku srebra; ponieważ wszystkie sole tlenowe siarki przy ogrzaniu z węglem przechodzą w siarczki, można przeto posługiwać się tą reakcją w celu wykrycia związków siarki.

Z pomiędzy jonów siarki, zawierających tlen, najważniejszym jest jon kwasu siarczanego. Wykrywa

i oznacza się go za pomocą soli barowej, nader trudno rozpuszczalnej. Wskutek bardzo nieznacznej rozpuszczalności ma on wielką skłonność do strącania się w postaci nadzwyczaj drobnego pyłu i wtedy wykazuje działanie adsorbcyjne, które przy oznaczeniach ilościowych może być powodem znacznych błędów. By uniknąć ich, starać się należy o wytworzenie osadu o jaknajgrubszym ziarnie, to znaczy, strącać na gorąco i z roztworu trochę kwaśnego. Działanie rozpuszczające kwasu wolnego można zniweczyć za pomocą nadmiaru odczynnika strącającego. Najbardziej uderzającym jest to zatrzymywanie przez osad ciał rozpuszczonych, kiedy obecne są sole żelazowe; w tym wypadku przyjmuje się, iż powstaje tutaj „roztwór stały“. Dobrze jest wtedy odtlenić sól żelazową do żelazowej, która w mniejszej ilości zatrzymuje się przy osadzie. Można też siarczan baru, zawierający żelazo, stopić z węglanem alkalicznym—otrzymujemy węglan baru oraz siarczan alkaliczny—i roztwór wodny stopu nanowo strącić solą barową. Żelazo pozostaje wtedy jako reszta nierozpuszczalna.

Przy oznaczaniu kwasu siarczanego należy niekiedy zwrócić uwagę na to, że może się on znajdować w związkach złożonych; zwłaszcza związki chromu mają skłonność ku temu (str. 139).

Stopienie z nadmiarem węglanu alkalicznego rozkłada kwasy złożone i przeprowadza je w siarczany.

Kwas siarkawy jest o wiele słabszym od siarczanego; wskutek tego sole trudnorozpuszczalne, które daje z barem, ołowiem i t. d. rozpuszczają się w kwasach. Znamienne cechy jego oparte są z jednej strony na właściwych mu działaniach odtleniających, z drugiej strony na wykryciu kwasu siarczanego, powstającego przy jego utlenianiu. Trzecim środkiem jest zredukowanie kwasu siarkawego za pomocą wodoru „in statu nascendi“, przy czym wywiązuje się siarkowódór. Ostatnią wspomnianą właściwość podziela

kwasy siarkawy z pozostałymi kwasami tlenowymi siarki, z wyjątkiem kwasu siarczanego; łatwość, z jaką wywiązuje się siarkowodor, zdaje się być właściwością takich związków siarki, w których atom wodoru jest związany z siarką.

Działanie odtleniające kwasu siarkawego można szczególnie dobrze uwidocznic przez użycie kwasu jodowego, gdyż wywiązuje się wtedy wolny jod. Z początku powstaje jodowodor, a ten zaraz działa na pozostały kwas jodowy dając jod i wodę.

Z punktu widzenia teorii dysocjacji należy powiedzieć, że jony jodu nie mogą istnieć obok jonów kwasu jodowego w obecności jonów wodoru; przechodzą one natychmiast w związki niedysocjowane — jod i wodę.

Od następnych kwasów tlenowych siarki kwas siarkawy odróżnia się tym, że wcale nie wydziela siarki przy dolaniu kwasu solnego i ogrzaniu, co czynią inne kwasy, wywiązując przytym dwutlenek siarki. Wyjątek w tym względzie stanowią kwasy dwutlenowe, który w tych warunkach rozpada się na kwas siarczany i dwutlenek siarki.

Kwas tiosiarkowy znanym jest tylko w swych solach. Można by zapytać, dla czego jon $S_2O_3^{2-}$ nie jest równie trwałym w roztworze kwaśnym, jak w obojętnym lub zasadowym; mamy tu przecież do czynienia zawsze z tym samym wolnym jodem. Odpowiedź na to brzmi tak, że odnośny jon nie może istnieć obok jonów wodoru, ponieważ może łączyć się z nimi w ciała słabiej albo nawet całkiem niedysocjowane, jak siarka i kwas siarkawy. Proces ten nie jest reakcją jonów i wskutek tego nie odbywa się w jednej chwili; czas wymagany stoi w związku z koncentracją jonów wodoru.

Ważne zastosowanie tiosiarczyny znajdują w jodometrii. Tutaj 2 atomy jodu przechodzą w 2 ujemne jony jodu; niezbędne 2 ładunki jonowe zostają

odjęte od dwu jonów $S_2O_3^{2-}$, które utraciwszy dwie jednostki wartościowości łączą się w jon $S_4O_6^{2-}$.

Inne chlorowce działają na tiosiarczyny nie w tym kierunku, lecz dają kwas siarczany i siarkę wolną. Różnica ta pochodzi stąd, że i czterotleniany utleniają się chlorem lub bromem, dają mianowicie również kwas siarczany i siarkę. Ta ostatnia, jak się zdaje, nie utlenia się, dopóki jest obecny nadmiar tiosiarczynu; można tedy na zasadzie powstałej ilości kwasu siarczanego obliczyć ilość chlorowca. Jednakże daleko prościej podzielać chlorowcem na jodek potasu i jod wydzielony mianować tiosiarczynem.

Z obu atomów wodoru kwasu tiosiarkowego jeden jest bezpośrednio związany z siarką. Ze szczególną zatem łatwością może być zastąpiony przez metale ciężkie, posiadające wielkie powinowactwo do siarki, i związki powstające przytym są bardzo słabo w tym miejscu dysocjowane (między siarką a metalem. Przyp. tłum.). Dla tego wiele soli metalicznych trudno rozpuszczalnych, rozpuszcza się w nadmiarze tiosiarczynu, przechodząc w anjony złożone, które zawierają metal obok siarki i w roztworach których znajduje się zaledwie bardzo mało swobodnych jonów metalu.

Z soli metalicznych rozpuszczalnych tiosiarczyny strącają zrazu przeważnie trudno rozpuszczalny tiosiarczyn odpowiedniego metalu, a osad ten rozpuszcza się w nadmiarze tiosiarczynu, dając sól kwasu metalotiosiarkowego.

Przykłady: związki miedzi, ołowiu, srebra, rtęci i t. d. Te metalotiosiarczyny nie są trwale; rozkładają się przeważnie już w roztworze obojętnym, wszvstkie—w kwaśnym, dając siarczki metalu, kwas siarczany, siarkę i t. d. Ta ostatnia reakcja znalazła też zastosowanie analityczne w celu strącania (odo-

sobniania) siarczków grupy miedzi bez pomocy siarkowodoru

Ostatnio wspomniane zjawiska, zachodzące dzięki obecności grupy atomów *SH*, występują też przy kwasie siarkawym, który również posiada jeden atom wodoru, związany z siarką; jednakże są one tutaj nieco słabiej wyrażone i brak zupełnie zamiany na siarczek metalu, gdyż kwas zawiera tylko jeden atom siarki. Mimo to np. chlorek srebra tyle prawie rozpuszcza się w siarczynie co i w tiosiarczynie sodu. O powstawaniu tego rodzaju kompleksów, w których jony metalu w większej części znajdują się w stanie niedysocjowanym, wnioskować można nie tylko z rozpuszczalności soli trudnorozpuszczalnych, ale również z pomiaru siły elektrobodźczej danych metalów w tego rodzaju roztworach, gdyż w tych warunkach stanowisko elektryczne metalów mniej lub więcej zdaje się przesuwac w stronę cynku.

6. Kwas węglowy.

Do najsłabszych kwasów, które zachowują jeszcze charakter istotnego kwasu, należy kwas węglowy. Jego roztwór wodny oddziaływa wprawdzie kwaśno, jednak nalewka lakmusowa barwi się od niego zaledwie na kolor wina czerwonego, nie zaś na cebulasto-czerwony, jak od kwasów mocniejszych. Wynika to po części z dość nieznacznej koncentracji, jaką osiągnąć może kwas węglowy wskutek swej nieznacznej rozpuszczalności pod ciśnieniem atmosferycznym; jeśli powiększymy ją, podnosząc odpowiednio ciśnienie, wtedy występuje zabarwienie również cebulasto-czerwone.

Z soli kwasu węglowego tylko sole metalów alkalicznych są w wodzie rozpuszczalne; ziemie alkaliczne dają dwuwęglany rozpuszczalne, które jednak

są mało trwale i już od gotowania rozpadają się. Przyczyna tego jest ta, że jeden z produktów rozkładu, kwas węglowy, bez przerwy ulatnia się z parą wody wrzącej, tak iż rozkład wciąż musi postępować dalej i w końcu staje się zupełnym.

Roztwory soli alkalicznych oddziałują alkalicznie; dążenie kwasu węglowego do przechodzenia w stan mniej dysocjowany powoduje powstawanie węglanu kwaśnego, to znaczy jonów HCO_3 , dla których niezbędny wodór odchodzi od wody. Pozostały jon wodorotlenku powoduje tedy oddziaływanie alkaliczne.

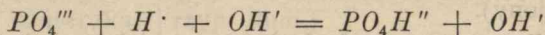
Z nader nieznaczną mocą kwasu węglowego stoi również w związku ta jego własność, że ze słabemi zasadami nie daje on wcale soli normalnych. Zachodzi tu hydroliza, i osad zawiera mieszaninę węglanu i wodorotlenku, których stosunek ilościowy ze wzrastającą ilością wody zmienia się na korzyść wodzianu. Już oddawna H. Rose prowadził rozległe badania nad tym przedmiotem, i wszystkie wypadły na korzyść tego poglądu.

Do rozpoznania kwasu węglowego posługujemy się łatwym przejściem jego w gazowy dwutlenek węgla, który wywiązuje się od dodania każdego prawie kwasu do węglanu rozpuszczalnego lub nawet nierozpuszczalnego. Wobec nader małej mocy kwasu węglowego wpływ trudnej rozpuszczalności prawie że nie ma znaczenia; rozkład octanu ołowiu przez kwas węglowy jest jedynym prawie jako tako zbadanym wypadkiem tego rodzaju. Wykrywa się dwutlenek węgla za pomocą wody wapiennej, z którą daje biały osad. W celu oznaczenia ilościowego albo pochłaniany dwutlenek węgla sodowapnem, albo, jeżeli mamy oznaczyć tylko małe ilości, bierzemy odmierzoną ilość wody barowej mianowanej i, po ukończonym pochłonięciu i strąceniu, oznaczamy alkalimetrycznie zawartość baru w cieczy klarownej.

Kwas węglowy jest stałym składnikiem zwykłej wody destylowanej, do której dostaje się z materiału surowego—wody naturalnej. Przy staniu na powietrzu część się ulatnia; pozostała część natomiast uparcie się trzyma. Można ją dość dokładnie usunąć, przepuszczając przez czas dłuższy przez wodę powietrze, pozbawione kwasu węglowego. W każdym razie otrzymamy w ten sposób wodę czystsza, niż przez zwykajne przegotowanie, przy którym najczęściej znaczna ilość składników szkła przechodzi do roztworu. Jeżeli prócz tego woda ma być wolną od tlenu, przepuszcza się wtedy wodór przez nią.

7. Kwas fosforowy.

Na kwas ortofosforowy H_3PO_4 szczególnie ważny wpływ wywiera dysocjacja stopniowa atomów wodoru wyżej (str. 59) uzasadniona dla kwasów wielozasadowych. Podczas gdy dysocjacja pierwszego jonu wodoru odpowiada dysocjacji kwasu o mocy średniej, drugi jon zachowuje się jako jon kwasu bardzo słabego, a trzeci w roztworze wodnym nieledwie zupełnie nie wstępuje w reakcję zamiany, gdyż jedyne rozpuszczalne trójfosforany, mianowicie metalów alkalicznych i amoniaku, są prawie całkowicie rozłożone hydrolitycznie na dwufosforany, względnie ich jony i ług wolny. Innemi słowy w roztworze wodnym soli Na_3OP_4 prócz jonów sodu istnieje nie jon trójwartościowy PO_4''' , lecz na jego miejscu jon dwuwartościowy HPO_4'' i wodorotlen OH' . Przyczyną tego jest daleko mniejsza skłonność do dysocjacji trzeciego atomu wodoru w porównaniu z dysocjacją wody; jeżeli zatem rozpuścimy w wodzie sól stałą Na_3PO_4 , wtedy jon PO_4''' natychmiast działa na wodę i podług równania:

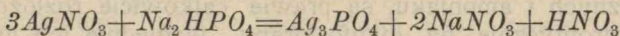


daje wodorotlen i dwuwartościowy jon fosforanu.

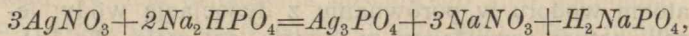
U soli słabych a zatym i u soli trudnorozpuszczalnych trudności tej przy zamianie niema. Przypuszczalne wyjaśnienie tego zjawiska polega na tym, że wytworzenie ujemnego ładunku jonu daleko łatwiej zachodzić musi w razie obojętnej grupy atomów, niż wtedy, gdy posiada ona już ładunek ujemny, gdyż w ostatnim wypadku praca niezbędna caet. par. powinna być daleko większą. W większym jeszcze stopniu stosuje się to do powstania trzeciego ładunku jonowego. W razie soli stałych, niedysocjowanych, względ ten upada, to też trójfosforany normalne w stałym stanie są to sole zupełnie trwałe, za dowód czego może i to służyć, że one jedynie spotykają się w przyrodzie.

Nader wyraźnie występują te stosunki przy strącaniu zwykłego dwurzędowego kwaśnego ortofosforanu sodu HNa_2PO_4 roztworem azotanu srebra, w zjawisku, polegającym, jak wiadomo, na tym, że fosforan oddziaływający słabo alkalicznie z obojętnym roztworem soli srebra (przyczym powstaje żółty osad trójfosforanu) daje ciecz z oddziaływaniem mocno kwaśnym.

Zwykły schemat:



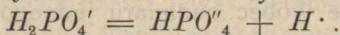
niedokładnie przedstawia istotne zjawisko, gdyż reakcja bynajmniej nie kończy się na tym i kwas azotowy napowrót rozpuszcza fosforan srebra. Prawdopodobnie prawidłowszym, jeżeli nie wyrażającym całkowitego przebiegu zjawiska, jest wzór:



podług którego powstaje nie wolny kwas azotowy, lecz jednorzędowy kwaśny ortofosforan sodu (ściślej jego jony).

Z tego, że ortofosforan ten oddziaływa kwaśno, wynika, że jego roztwór zawiera jony wodoru, pocho-

dzące z dysocjacji anjonu jednowartościowego H_2PO_4' na wodór i anjon dwuwartościowy: HPO_4'' :



Godnym uwagi jest to, że kwas ortofosforowy z kationami trójwartościowymi, jak glin, żelazo i chrom daje sole niezwykle trudno rozpuszczalne. Zdaje się, że zjawisko to opiera się na prawie ogólnym, według którego związki, składające się z jonów jednakowej wartościowości, dają sole szczególnie trudno rozpuszczalne. Typowymi odczynnikami, strącającymi wybitnie jednowartościowe chlorowce, są jednowartościowe jony srebra, rtęci i miedzi; dwuwartościowe ziemie alkaliczne strącają się dwuwartościowymi jonami kwasów: siarczanego, szczawiowego i węglowego, a fosforany trójwartościowych jonów żelaza, chromu i glinu nie rozpuszczają się w kwasie octowym, gdy tymczasem inne, trudno rozpuszczalne sole tych metalów w tym kwasie się rozpuszczają. Prawo to jednak nie daje się odwrócić; chociaż związki najtrudniej rozpuszczalne powstają zawsze z jonów jednakowej wartościowości, to jednak istnieje mnóstwo soli z jonów o jednakowej wartościowości, które z łatwością w wodzie się rozpuszczają. Widocznie więc na rozpuszczalność wywiera wpływ i inny jeszcze czynnik, który w wielu razach maskuje wyżej wspomnianą prawidłowość. Co to jest za czynnik, na to pytanie odpowiedzieć nie potrafię.

Kwas fosforowy z niektórymi kwasami metalowymi, zwłaszcza z kwasem wolframowym i molibdenowym jest w stanie dawać związki złożone, w których zasadowość kwasu fosforowego pozostaje niezmienną, podczas gdy odpowiednie trójtlenki wolframu i molibdenu przyłączają się w ilości kilku atomów (atom oznacza w tym miejscu u autora to co zwykle nazywamy cząseczką. Przep. tłum.).

Kwas molibdenofosforowy, który w chemii analitycznej jest najważniejszym przykładem takich związków

ków, z metalami alkalicznymi i amoniakiem daje sole nader trudno rozpuszczalne żółtej barwy, które nawet w kwasach swobodnych bardzo trudno się rozpuszczają, mianowicie wobec nadmiaru jednego z ich jonów. Używa się tego związku głównie w celu wykrycia i strącenia kwasu fosforowego z roztworów kwaśnych, strącając ciecz badaną roztworem kwasu malibdenowego i azotanem amonu w kwasie azotowym. Po dodaniu tych odczynników należy ciecz postawić na jakiś czas w cieple umiarkowanym, by reakcja była zupełną. Mamy tu znów wypadek, kiedy nie mamy przed sobą reakcji jonowej, a zatem zjawiska zachodzą nie natychmiastowo, jak to bywa zwykle w razie reakcji jonowych, lecz wymagają dla swego przebiegu pewnego, dającego się wymierzyć czasu. Ilościowo możnaby określić to zjawisko, badając przewodnictwo elektryczne, objętość właściwą, barwę, lub jaką inną odpowiednią własność roztworu.

Jony złożone kwasu molibdenowofosforowego są trwale jedynie w roztworze kwaśnym; nadmiar ługu lub amoniaku rozszczepia je na sole kwasów fosforowego i molibdenowego. Wskutek tego żółty osad z łatwością rozpuszcza się w amoniaku, i z roztworu bezbarwnego można dokładnie strącić kwas fosforowy w postaci fosforanu magnezu i amonu. Korzysta się z tej reakcji zarówno w analizie, jak i w tym celu, by resztki molibdenowe, zawierające kwas fosforowy, uwolnić odeń, aby je móc potem na nowo zużytkować.

Tracąc składniki wody, przechodzi kwas fosforowy w 2 inne kwasy, kwas pyrofosforowy $H_4P_2O_7$ i metafosforowy HPO_3 . Ostatni właściwie nie zdradza żadnej analogji z kwasem azotowym, jak to możnaby spodziewać się, sądząc podług stosunku, łączącego azot z fosforem, lecz podobnie jak kwas pyrofosforowy jest kwasem skondensowanym o ciężarze cząsteczkowym znacznie wyższym, niż to wskazuje wzór HPO_3 .

Istnieje też pewna liczba rozmaitych kwasów metafosforowych o rozmaitym ciężarze gatunkowym i rozmaitych własnościach. Kwas metafosforowy, znajdujący się w kwasie fosforowym stopionym lub szklistym, posiada własność ścinania białka, daje on także białą sól ze srebrem. Kwas pyrofosforowy białka nie ścina, daje zato z chlorkiem baru osad, którego nie daje kwas ortofosforowy. Obadwa zaś pierwsze nie dają właściwych ostatniemu reakcji z mieszaniną magnezjalną i z molibdenianem amonu.

Ważną pod względem analitycznym jest własność tych pochodnych kwasu fosforowego, polegająca na przechodzeniu ich w kwas ortofosforowy, względnie sól jego, przez dłuższe ogrzewanie w roztworze silnie zakwaszonym, jak również przez stopienie z nadmiarem węglańku alkalicznego. Przemiana ta zachodzi też sama przez się, przy staniu roztworów wodnych tych kwasów; przeciwnie, sole w stanie stałym można przechowywać bez zmiany. W celu oznaczenia ilościowego przeprowadza się zawsze inne kwasy fosforowe w kwas ortofosforowy, który następnie strąca się w postaci fosforanu magnezji i amonu.

8. Kwas fosforawy i podfosforawy.

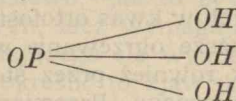
Chociaż kwasy wymienione należą do dwuwzgl. jednozasadowych, można jednak mówić o nich tu, w związku z kwasem fosforowym, ponieważ w celu oznaczenia ilościowego zawsze przeprowadza się je w kwas fosforowy.

Najprostszą cechą analityczną niższych kwasów fosforu jest wywiązywanie fosforjaku — gazu samozapalnego — którą to reakcję dają przy nagraniu zarówno one, jak i ich sole. Jednocześnie wydziela się zwykle fosfor czerwony. Następnie, działają one odtleniająco i strącają np. kalomel z zakwaszonego

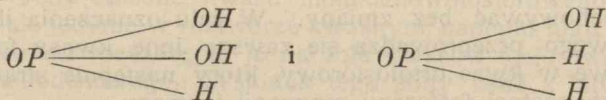
roztworu chlorku rtęciowego. Zresztą dają one przeważnie sole trudnorozpuszczalne (sól barowa kwasu fosforowego w wodzie trudno, w kwasach łatwo się rozpuszcza), które mało mają cech charakterystycznych.

Jeżeli zetknąć te kwasy z wydzielającym się wodorem, to odtleniają się one do fosforjaku, czego nie czyni kwas fosforowy. Jest to zupełnie ten sam stosunek, jakiśmy widzieli między kwasem siarczanym i niższymi kwasami siarki i stoi zapewne w związku z odpowiednim faktem, odnoszącym się do wiązania wodoru.

W istocie budowę kwasu fosforowego według wszelkiego prawdopodobieństwa przedstawia wzór:



gdy tymczasem dwu pozostałym kwasom przypisujemy wzory:



w pierwszym tedy ani jeden atom wodoru nie jest bezpośrednio związany z fosforem, gdy owszem w pozostałych ma to miejsce.

Kwasy te w stanie czystym odróżnić można w ten sposób, że przy stopniowym dodawaniu ługu do kwasu podfosforowego można z pomocą dodanego wskaźnika dokładnie oznaczyć punkt zobojętniania, jak to ma miejsce przy dość mocnych kwasach jednozasadowych. Przeciwnie, dwuzasadowy kwas fosforowy zdradza też samą własność co i trójzasadowy kwas fosforowy, mianowicie, drugi atom wodoru w roztworze wodnym daleko trudniej ulega zamianie, niż pierwszy; tak więc sole obojętne kwasu fosforowego są poczęści rozłożone hydrolytycznie i oddziały-

wają alkalicznie. Jeżeli przeto ciecz kwaśna, zawierająca niższe kwasy fosforu, wykazuje wyraźny punkt zubożenia, to zawiera w sobie tylko kwas podfosforawy, jeżeli zaś zmiana barwy jest niewyraźna, to w każdym razie zawiera ona kwas fosforawy (jeżeli wykluczone są inne kwasy z niewyraźnym punktem zubożenia, zwłaszcza też kwas fosforowy), może jednak obok niego zawierać także kwas podfosforawy.

Wszelkie reakcje odtleniania za pomocą niższych kwasów fosforu mają przebieg uderzająco powolny.

9. Kwas borowy.

Sole kwasu borowego normalnego BO_3H_3 zaledwie są znane, gdyż kwas borowy podziela wraz z innymi słabymi kwasami skłonność do dawania kwasów skondensowanych w ten sposób, że wydzielają się składniki wody z kilku cząsteczek kwasu, reszta zaś łączy się w całość bardziej złożoną. Najbardziej znanym z tych kwasów wieloborowych jest kwas czteroborowy $H_2B_4O_7$, kwas pospolitego boraksu. Różnice między rozlicznymi boranami w roztworach wodnych nie są znane, o ile się to tyczy reakcji kwasu borowego; brak tu bowiem także reakcji wyraźnych i charakterystycznych.

Łatwo poznać można kwas borowy po barwie zielonej, jaką on nadaje płomieniowi palącego się alkoholu. Wychodzi tu też na jaw zasadnicza różnica w porównaniu np. z płomieniami barwnymi metali alkalicznych, polegająca na tym, że do zabarwienia płomienia nie jest niezbędne żarzenie się stałego ciała zabarwiającego. Owszem, kwas borowy ulatnia się już z parami alkoholu wrzącego, przyczym powstaje łatwotny ester kwasu borowego. By zrobić próbę na kwas borowy, najlepiej jest zalać substancję badaną

kwasem siarczanym stężonym, dodać alkoholu, zagotować i wtedy zapalić parę; zielone zabarwienie płomienia może wtedy pochodzić tylko od kwasu borowego.

Drugim środkiem rozpoznania kwasu borowego jest papierek kurkumowy, który od kwaśnych roztworów kwasu borowego po wysuszeniu barwi się na kolor brunatnoczerwony.

Nic nie wiemy o przyczynie tej szczególnej reakcji; możliwe, że polega ona na właściwości, o której pomówimy poniżej.

Kwas borowy posiada szczególną własność dawania kwasów złożonych ze związkami organicznymi, posiadającymi kilka wodorotlenów; kwasy te dają reakcję o wiele kwaśniejszą, niż sam kwas borowy lub odpowiedni związek organiczny. Wstępuje tu prawdopodobnie rodnik jednowartościowy boryl, BO , na miejsce wodoru wodorotlenowego, podobnie jak w odpowiednich związkach antymonowych.

10. Kwas krzemowy.

Kwas krzemowy jest to kwas nadzwyczaj słaby. Jedynie z metalami alkalicznymi daje on sole rozpuszczalne; roztwory wodne tych soli są w nader wysokim stopniu rozłożone hydrolitycznie, tak iż oddziałują mocno alkalicznie; wolny kwas krzemowy zawarty w takich roztworach nie znajduje się w postaci zwykłej, lecz jest rozpuszczony w stanie koloidalnym, i, stosownie do tego stanu, jest nader mało skłonny do reakcji; przeto zmiany równowagi, związane z rozcieńczeniem lub stężeniem tego roztworu, zachodzą nie natychmiastowo, lecz wymagają czasu mniej lub więcej znacznego, i można na nich obserwować w wybitnej postaci występujące zjawisko chemicznego „działania następczego“, (chemische Nach-

wirkung) polegające na tym, że roztwory jednakowego składu, przy jednakowej temperaturze żadną miarą nie mają własności jednakowych, lecz przeciwnie, różne, stosownie do tego, co zachodziło z roztworem poprzednio. Najłatwiej spostrzegać te różnice na przewodnictwie elektrycznym.

Krzemiany pozostałych metalów, w wodzie nierozpuszczalne, po części rozkładają się od kwasów, po części zaś—nie. Wogóle krzemian tym łatwiej się rozkłada, im bardziej jest zasadowy. Aby krzemiany uczynić rozkładalnymi za pomocą kwasów i w ten sposób umożliwić ich analizę, używa się ogólnego środka stapiania ich z mieszaniną węglanów sodu i potasu. Naturalnie w ten sposób można wykryć wszystkie składniki prócz metalów alkalicznych; w celu oznaczenia ostatnich należy traktować krzemiany kwasem fluorowodorowym. Mineral, drobno sproszkowany, oblewa się w nadmiarze roztworem wodnym fluorowodoru i wyparowuje po dodaniu kwasu siarczanego. Krzem ulatnia się w postaci fluorku krzemu, metale zaś pozostają w postaci siarczanów. Obecność kwasu siarczanego jest konieczną, gdyż w celu dokładnego ulotnienia się fluorku krzemowego powinno być obecnym ciało, wiążące wodę; w przeciwnym razie wodą rozkłada fluorek krzemu.

Przy rozkładaniu krzemianów kwasami krzemionka wydziela się w stanie koloidalnym. Stosownie do koncentracji względnej zostaje ona tedy na pozór rozpuszczoną, gdy roztwory są bardzo rozcieńczone, lub też wydziela się w postaci galarety lub proszku. W każdym razie jest ona wtedy częściowo przynajmniej rozpuszczalną; by uczynić ją całkowicie nierozpuszczalną, należy ją wysuszyć i potrzymać jakiś czas w temperaturze nieco wyższej nad 100° . Dobrze jest po prażeniu wyługować otrzymaną masę kwasem solnym rozcieńczonym, zamiast samą wodą, gdyż

w tych warunkach chlorki magnezu i glinu stają się zasadowymi i nie zupełnie rozpuszczają się w wodzie.

Wykrycie jakościowe krzemionki polega na jej nierozpuszczalności w stopionym metafosforanie sodu, t. zw. perle z soli fosforowej. Metale, tworzące w połączeniu z krzemionką krzemian, rozpuszczają się w perle, i w razie obecności krzemionki pozostaje „szkielet krzemionkowy“, t. j. krzemionka nierozpuszczona, mająca kształt wziętej próbki, pływa w roztopionej masie.

Właściwych reakcji jonów niema chyba przy kwasie krzemowym, a w każdym razie żadna z nich nie ma zastosowania w analizie.

ROZDZIAŁ XIII.

Wyliczenia analityczne.

Ponieważ wogóle ciała analitycznie odosobnione lub inaczej ilościowo oznaczone nie są identyczne z temi, o które nam chodzi przy analizie, trzeba tedy każdy wynik, bezpośrednio otrzymany, przeliczyć przedewszystkim na to ostatnie ciało.

Według zasadniczego prawa stechiometrycznego (rachunkowości chemicznej) ilości ciał, przechodzących jedno w drugie przy przemianie chemicznej, są proporcjonalne względem siebie, i rachunek odpowiedni polega tedy po prostu na pomnożeniu przez pewien czynnik wyobrażający stosunek ciężarów połączeniowych ciała poszukiwanego i otrzymanego. Otrzymujemy w ten sposób ilość ciała danego zawartą w substancji, danej do analizy. Zwykle przelicza się

jeszcze ten wynik na 100 części substancji pierwotnej; wtedy liczby ostateczne oznaczają zawartość danego ciała w procentach. Co do sposobu podawania ostatecznych składników, niema zgody bynajmniej w rozlicznych działach chemji.

Zazwyczaj najracjonalniej postępują w chemji organicznej, mianowicie obliczają zawsze na same pierwiastki, i, podając wyniki rozkładu, całkowicie wykluczają z nich wszelkie poglądy na budowę związku badanego. Przeciwnie, w chemji nieorganicznej panuje pod tym względem olbrzymia rozmaitość. Podczas gdy w związkach o budowie całkiem nieznaney i w mieszaninach analizę często oblicza się na zawartość procentową rozmaitych pierwiastków, to w związkach, których budowa jest znaną lub przynajmniej uchodzi za taką, pierwiastki, wchodzące w skład związku badanego, grupuje się w „składniki bliższe”. Nabierają tu znaczenia i względy praktyczne najrozmaitszego rodzaju, a po części bywają tu jeszcze w użyciu formy, oddawna już zarzucone w pozostałych dziedzinach umiejętności chemicznej. Wybitny przykład w tym względzie przedstawia dział analizy mineralnej. Podając skład złożonego krzemianu, wciąż jeszcze używają wzorów dualizmu Berzeliuszowego i przytaczają metale w postaci tlenków, kwasy w postaci bezwodników. Przyczyna tego ultrazachowawczego postępowania tkwi oczywiście w tym, że w ten sposób najłatwiej można się kontrolować przy obliczaniu wyników, gdyż suma składników tak obliczonych powinna równać się ilości pierwotnej substancji, lub przy rachunku procentowym powinna się równać stu. Tymczasem ta dogodność natychmiast znika, jeżeli w związku znajdują się chlorowce, ponieważ kwasów ich, nie zawierających wcale tlenu, nie można przedstawić w postaci bezwodników. Radzą sobie tedy często w ten sposób, że chlorowiec obecny przedstawiają sobie jako związany z jednym z obecnych

metalów i odpowiednio do tego obliczają, jednakże takie postępowanie z natury rzeczy jest dowolnym.

Jeszcze dowolniejszym jest rachunek przy analizie mieszaniny soli rozpuszczonych, jak to bywa w wodach naturalnych. I tutaj nauka długo i bezskutecznie poszukiwała punktów oparcia do rozwiązania zagadnienia jak są „powiązane z sobą“ rozmaite kwasy i zasady. Odpowiedź ostateczna, do której doprowadziła teoria dysocjacyjna elektrolitów, brzmi tak: nie są one zgoła z sobą powiązane, lecz wiodą one, a raczej jony ich soli, odosobnioną egzystencję, ograniczoną jedynie przez prawo, opiewające, iż ilość ogólna jonów dodatnich powinna być równoznaczną z ilością ogólną jonów ujemnych.

Wynika stąd, że najprościej i najlepiej jest przedstawiać wyniki analizy podając ilości znalezione pojedynczych pierwiastków, chociaż nie myślę zalecać takiego postępowania jako zasadniczo słusznego.

Podając w ten sposób wyniki analizy, nie można w samej rzeczy wyrazić, w jakiej postaci rozliczne pierwiastki zawierają się w związkach; jednakże wydaje mi się właściwszym dane odnoszące się do tego przedstawić osobno, żeby wyniki analityczne zachowały swój charakter, wolny od pierwiastku hypotetycznego. W niektórych wypadkach coprawda na korzyść istnienia „pewnej formy“ można podać dane czysto doświadczalne, np. jeżeli w danym związku żelazo znajduje się zarówno w postaci dwu — jak i trójwartościowej; jednak w takich razach łatwo to oznaczyć za pomocą odpowiedniego znaku, jak w tym razie za pomocą $Fe^{..}$ i $Fe^{...}$.

Innym wypadkiem, w którym zamiast pierwiastków wolą używać w rachunku grupy złożone, jest już wyżej wspomniany, mianowicie, kiedy się wie, że ciało dane do rozbioru jest mieszaniną soli obojętnych, jak woda morska i podobne roztwory naturalne. Tutaj

dowiadujemy się z analizy np. nie tylko o tym, że w roztworze znajduje się siarka, lecz nadto, że jest ona jako siarczan w postaci jonu SO_4 . W takim razie najlepiej podawać ilości jonów, nie zadając sobie trudu „wiązać ich z sobą“, jak to zwykle czynią po dziś dzień w sposób dla mnie niepojęty, bez względu na to, że w podręcznikach nie omieszkują wskazać na to, że nic pewnego nie wiemy o przyczynach, od których to wiązanie zależy *). Pewną trudność w tym razie sprawia kwas węglowy, jeżeli znajduje się w nadmiarze, jak to bywa w przeważnej części wód źródłanych i studziennych. Tutaj najprościej jest z ilości jonów metalicznych po odjęciu pozostałych anjonów, wyliczyć „związany“ kwas węglowy w postaci CO_3 , t. j. jonu węglanu normalnego; pozostały kwas węglowy należy doliczyć jako wolny bezwodnik kwasu węglowego, CO_2 . Nie jest to wprawdzie zupełnie słusznym, gdyż w roztworach tego rodzaju, zawierających nadmiar kwasu węglowego, według wszelkiego prawdopodobieństwa znajduje się nie jon CO_3 , lecz HCO_3 , jebnowartościowy jon węglanów kwaśnych. Ponieważ jednak te ostatekie przy wrzeniu mniej lub więcej całkowicie przechodzą w węglany normalne, przeto można zwykle nie zważać na tę nieznaczną komplikację i węglany uważać w rachunku za normalne.

Podobnie reguły posiadają wagę i w innych tego rodzaju wypadkach, gdzie mamy powód do zwracania szczególniejszej uwagi na to, jakie jony mamy przed sobą.

*) To rozwiązanie kwestji już dawno, jeszcze przed ustaleniem teorii jonów, zaproponował C. von Than i później przeprowadził praktycznie na szeregu przykładów.

TREŚĆ.

Część pierwsza.—Teorja.

	str.
Rozdział I	5
Oznaczanie ciał. — 1. Uwagi ogólne o podstawach analizy chemicznej. — 2. Własności.—3. Reakcje. — 4. Stopniowanie własności.—5. Barwa i światło.	
Rozdział II	11
Oddzielanie ciał. — 1. Uwagi ogólne. — 2. Oddzielanie ciał stałych od stałych. — 3. Oddzielanie ciał ciekłych od stałych. Filtrowanie. — 4. Przemywanie. — 5. Teorja przemywania. — 6. Zjawiska adsorpcji.—7. Zwiększenie ziaren krystalicznych.—8. Osady koloidalne. — 9. Dekantowanie. — 10. Oddzielanie ciał ciekłych od ciekłych.—11. Oddzielanie ciał gazowych od stałych i ciekłych.—12. Oddzielanie ciał gazowych od gazowych.	
Rozdział III	31
Fizyczne metody wyodosabniania. — 1. Uwagi ogólne.—2. Teorja destylacji (pędzenia). — 3. Destylacja mieszanin cieczy. — 4. Wyodosabnianie za pomocą rozpuszczania. — 5. Roztwory gazów. — 6. Suszenie gazów. — 7. Dwie ciecze. — Teorja wyklócania. — 8. Roztwory ciał stałych.—9. Kilka ciał rozpuszczalnych.	
Rozdział IV	46
Wyodosabnianie chemiczne. — § 1. Teorja roztworów.—1. Uwaga wstępna.—2. Stan ciał rozpuszczonych. — 3. Jony. — 4. Rodzaje jonów. — 5. Niektóre	

uwagi.—§ 2. O równowagach chemicznych.—6. Prawo działania mas.—7. Zastosowania.—8. Dysocjacja wielokrotna.—9. Dysocjacja stopniowa.—10 Kilka elektrolitów.—11. Kwasy i sole o jednym jonie wspólnym.—12. Hydroliza.—13. Równowaga niejednorodna. Prawo stałego rozkładu.—§ 3. Przebieg reakcji chemicznych.—14. Szybkość reakcji.—15. Wpływ temperatury.—16. Kataliza.—17. Układy niejednorodne.—§ 4. Strącanie.—18. Uwagi ogólne.—19. Przesycenie.—20. Iloczyn rozpuszczalności.—21. Niektóre reakcje strącające.—22 Rozpuszczanie osadów.—23. Związki złożone.—§ 5. Reakcje z wywiązywaniem się albo pochłanianiem gazów.—24. Wywiązywanie się gazów—25. Pochłanianie gazu.—§ 6. Reakcje z wyklócaniem.—26. Wpływ stanu jonowego.—§ 7. Elektroliza. (Postępowanie elektrolityczne).—27. Reakcje u elektrod.—28. Szereg względnych napięć.—29. Wpływ wody.—30. Wpływ związków złożonych.—31. Streszczenie.—32. Oddzielanie.—§ 8. Prawo stopniowania się reakcji.

Rozdział V	98
Mierzenie ciał.—1 Uwagi ogólne.—2. Ciała czyste chemicznie.—3. Mieszaniny dwóch ciał.—4. Analiza pośrednia.—5. Mieszaniny 3-ch ciał i więcej.—6. Metody miarowe (objętościowe).	

Część druga.—Zastosowania.

Rozdział VI	113
Jon wodoru i wodorotlenu.—1. Kwasy i zasady.—2. Teoria wskaźników.—3. Obecność kwasu węglowego.—4. Kwasy wielozasadowe.	
Rozdział VII	120
Grupa metalów alkalicznych.—1. Uwagi ogólne.—2. Potaz, rubid, cez.—3. Sód.—4. Lit.—5. Amoniak.	
Rozdział VIII	125
Ziemie alkaliczne.—1. Uwagi ogólne.—2. Wapń.—3. Stront.—4. Bar.—5. Magnez.—Dodatek.	

	str.
Rozdział IX	133
Metale grupy żelaza.—1. Uwagi ogólne.—2. Żelazo.—3. Chrom.—4. Mangan.—5. Kobalt i nikiel.—6. Cynk.	
Rozdział X	146
Metale grupy miedzi.—1. Kadm.—2. Miedź.—3. Srebro.—4. Rtuć.—5. Ołów.—6. Bizmut.	
Rozdział XI	160
Metale grupy cyny.—1. Uwagi ogólne.—2. Cyna.—3. Antymon.—4. Arsen.	
Rozdział XII	168
Niemetale.—1. Uwagi ogólne.—2. Chlorowce.—3. Cyjan i rodan.—4. Kwasy tlenowe jednozasadowe.—5. Kwasy siarki.—6. Kwas węglowy.—Kwas fosforowy.—8. Kwas fosforawy i podfosforawy.—9. Kwas borowy.—10. Kwas krzemowy.	
Rozdział XIII	194
Wyliczenia analityczne.	

BIBLIOTEKA
UMCS
LUBLIN

Biblioteka Uniwersytetu
MARIII CURIE-SKŁODOWSKIEJ
w Lublinie

A 19595

BIBLIOTEKA U. M. C. S.

Do użytku tylko w obrębie
Biblioteki



1000174346