

3934

5923

**KURS**

**C H E M I I**

**NIEORGANICZNEJ,**

WYDANY NAKŁADEM

**Władzy Edukacyjnej w Królestwie Polskiem.**

**TOM II.**

WARSZAWA.

W DRUKARNI JÓZEFA UNGRA  
przy ulicy Krakowskie-Przedmieście Nr. 391.

1862.

KURS

CHEMII NIEORGANICZNEJ

No 555

2986

3930

Wolski Nrobt

Wolski

5923.

# KURS CHEMII NIEORGANICZNEJ

WYKŁADANY

W PARYŻKIEJ SZKOLE CENTRALNEJ SZTUK I RZEMIOŚL

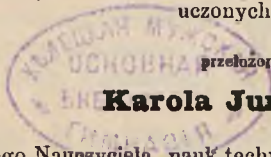
przez

**P. AUGUSTA CAHOUS**

*upn*

Examinatora Chemii w Szkole Politechnicznej, Probierza Mennicy Paryżkiej, Kawalera wielu orderów, Członka wielu Towarzystw uczonych etc. etc.

przełożony przez



**Karola Jurkiewicza**

Starszego Nauczyciela nauk technicznych w Gimnazjum Realnem, oraz w Instytucie Gospodarstwa Wiejskiego i Leśnictwa w Marymoncie.

WYDANY NAKŁADEM

Władzy Edukacyjnej w Królestwie Polskiem.

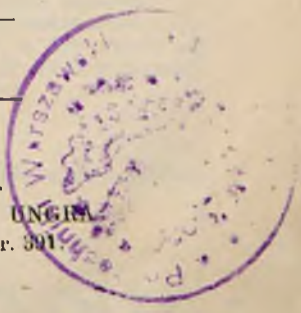
*Brak I*

**Tom II.**

WARSZAWA.

W DRUKARNI JÓZEFA UNGERA  
przy ulicy Krak.-Przed. Nr. 301.

1862.



D-2071



546



MD. 120

~~1955~~ mvs.

212/10, 54, 2



**M E T A L E.**

§ 381. Widzieliśmy w końcu tomu pierwszego, jak łatwo jest pierwiastki niemetaliczne podzielić na grupy przyrodzone, opierając się na podobieństwie ich własności. Co innego zachodzi przy metalach; dla nich zniewoleni jesteśmy użyć klasyfikacyi czysto sztucznej.

Charakterem, na którym się klasyfikacya ta opiera, jest mniejsza lub większa ich dążność do łączenia się z tlenem. Powinowactwo to następującymi trzema sposobami ocenić można:

1) Zachowaniem się metalów z tlenem w rozmaitych temperaturach.

2) Trudnością zamiany ich tlenków na metale czyste;

3) Mniejszą lub większą łatwością, z jaką rozkładają one pewien stały i oznaczony związek tlenowy, naprzykład wodę.

Opierając się na tém powinowactwie metalów do tlenu, szyskowano je naprzód w ten sposób:

1 GRUPPA.	Metale, które połączone z tlenem, nie ustępują go, a przynajmniej nie zupełnie.	Metale pięciu pierwszych klas. Tlenki pierwszej klasy są najtrwalszemi.
2 GRUPPA.	Metale ustępujące swego tlenu za ogrzaniem, a łączące się z nim znowu w niższej temperaturze.	Tlenek rtęci, ogrzewany do 450 stopni, uwalnia tlen z siebie. Rtęć w 350" znowu się z nim łączy. To samo ma miejsce z rodem
3 GRUPPA.	Metale ustępujące swego tlenu pod wpływem ciepła i nie łączące się z nim następnie w żadnej temperaturze.	Wszystkie metale siódmej klasy.

Podobna jednak klasyfikacya jest bez użyciu, bo do pierwszej zaraz grupy wszystkie prawie metale należą. Potrzeba więc było wprowadzić poddziały, co i wykonał P. Thenard, badając starannie zachowanie się metalów z pewnym ściśle oznaczonym związkim tlenowym, jakim jest woda. W rzeczy samój, łatwo mu było przekonać się, że metale pierwszej grupy rozkładają wodę w bardzo rozmaitych okolicznościach, zabierają tlen a uwalniają wodor. Ztąd jawnie się wykazuje, że powinowactwo pewnego metalu do tlenu tém będzie większe, im metal ten do rozłożenia wody niższej wymaga temperatury. Na téj zasadzie P. Thenard, przed trzydziestu przeszło laty, oparł sztuczną klasyfikacyę metalów, którą tu przedstawiamy ze zmianami przez P. Regnault w nięj poczynionemi.

#### KLASYFIKACYA METALÓW.

##### I. KLASSA. *Metale rozkładające wodę na zimno.*

Potas,  
Sod,  
Lityn,  
Baryt,  
Strontyt,  
Wapień.

##### II. KLASSA. *Metale rozkładające wodę przy + 100 stopn.*

Magnez  
Cer { Lantan  
Dydym,  
Glucyn,  
Itr { Erb,  
Terb,  
Cyrkon,  
Toryn,  
Ilmen,  
Glin.

III. KLASSA. *Metale rozkładające czystą wodę w temperaturze czerwonej, a zakwaszoną kwasem siarczanym na zimno:*

Mangan,  
Żelazo,  
Cynk,  
Nikiel,  
Kobalt,  
Wanad,  
Kadm,  
Chrom.

IV. KLASSA. *Metale rozkładające wodę w temperaturze czerwonej, ale nie rozkładające na zimno wody zakwaszonej kwasem siarczanym:*

Cyna,  
Antymon,  
Uran,  
Tytan.  
Molibden,  
Tungsten,  
Kolumb { Pelob,  
          { Niob,  
Osm.

V. KLASSA. *Metale rozkładające wodę w temperaturze białej, nie rozkładające jej w obecności kwasów:*

Miedź,  
Ołów,  
Bizmut.

VI. KLASSA. *Metale nie rozkładające wody w żadnej temperaturze, pochłaniające wodę w pewnej temperaturze, a których tlenki rozkładają się w wyższej temperaturze:*

Rtęć,  
Rod.

VII. KLASSA. *Metale nie rozkładające wody w żadnej temperaturze, nie pochłaniające tlenu w żadnej temperaturze, a których tlenki bardzo się łatwo rozkładają:*

Srebro,  
Złoto,  
Płatyna,  
Pallad,  
Ruten.  
Iryd.

§ 382. Przy pierwiastkach niemetalicznych opieraliśmy się na tej zasadzie, że ciała należące do jednej i tej samej familii przyrodzonej dają związki odznaczające się najściślej chemicznem podobieństwem i mogące się wzajemnie w związkach zastępować przy zachowaniu właściwej sobie postaci krystalicznej. Co innego zachodzi przy metalach i niepodobna je uszykować wedle jednokształtności.

Dla lepszego wyjaśnienia, weźmy naprzykład mangan, metal mogący się łączyć z tlenem w wielu stosunkach. Mamy:

Mangan, Mn, tworzy z tle- nem.	}	Mn O, jednokształtny z wapnem i magnezją,
		Mn O <sub>2</sub> , jednokształtny z dwutlenkiem barytu.
		Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , jednokształtny z gliną, tlenikiem żelaza i chromu.
		Mn O <sub>3</sub> , jednokształtny z kwasem siarczanym,
		Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , jednokształtny z kwasem nadchlornym.

Przykład ten najwyraźniej dowodzi, że uszykowanie metalów w grupy przyrodzone w obecnym stanie nauki, jest niepodobne.

Klasyfikacya powyższa, jakkolwiek przez długi czas wystarczała potrzebom nauki, musi obecnie głębokim uległ zmianom w skutku głębokich badań P. H. Sainte-Claire Deville i zdolnych jego współpracowników PP. Troost i Debray nad metalami alkalicznymi i ziemnymi. Teraz bowiem okazano naprzykład najwyraźniej, że glucyn i glin, jakkolwiek

pod wpływem kwasów rozkładają wodę na zimno, ale w czystym będąc stanie wymagają do jej rozkładu temperatury białej, wbrew zdaniu dotychczasowych chemików. którzy metalów tych nie znali w stanie czystym.

Są nadto metale, które lepiej zbadane, wyraźnie zbliżają się więcej do metaloidów: takim jest tungsten, takimi są osm i antymon, które bardzo się zbliżają do arsenu.

Jeżeli klasyfikacja poprzedzająca jest dogodna i przedstawia pewną korzyść przy wykładzie, to pomimo tego należy ją, jak każdą klasyfikację sztuczną, uważać za przechodnią i ulegającą ciągłym zmianom stosownie do postępów nauki.

§ 383. Pod ogólną nazwą *metalów* oznaczano dawniej ciała zupełnie nieprzezroczyste, dobre przewodniki ciepła i elektryczności, posiadające szczególny blask, który *metalicznym blaskiem* nazwano.

Z charakterów ich pod względem chemicznym uważanych. mamy dwa wyróżniające je całkowicie od metaloidów.

Pierwszym jest male ich powinowactwo do wodoru i w rzeczy samej, potas tylko, antymon i miedź z nim się łączą. Nakoniec drugi charakter zasługujący dla swój ogólności na szczególną uwagę jest ten, że wszystkie metale łączą się z tlenem i dają jedną przynajmniej zasadę.

§ 384. Powiedzieliśmy wyżej, że metale są nieprzezroczyste; zachodzi jednak pytanie, czy nieprzezroczystość ta bezwzględna jest, czy względna? Ścisłe doświadczenia dowiodły niezaprzeczenie, że metale nie są całkowicie nieprzezroczyste, w stosownie bowiem cienkich blaszkach, przepuszczają przez siebie światło, jak i inne ciała.

Złoto w cienkiej blaszce przepuszcza światło zielone. Ażeby się o tym przekonać, dosyć jest nakleić listek złota malarskiego na tafelce szklanej bezbarwnej i przezroczystej i trzymać go naprzeciw światła.

Za dodaniem siarczanu lub chlorku żelaza do rozcieńczonego roztworu chlorku złota, otrzymujemy ciecz zieloną: zielona ta barwa zależy od światła łamiącego się w drobnych cząsteczkach złota w cieczy zawieszonych.



Metale więc posiadają przezroczystość, jeśli je tylko doprowadzimy do rozdrobnienia, przy którym objaw ich przezroczystości jest możliwy.

§ 385. Metale przedstawiają się czasami pod postacią czarnego lub szarego proszku, bez blasku, co ztąd pochodzi, że metale bardzo są rozdrobnione; jeżeli jednak pocierać je będziemy ciałem twardym, to proszek przybiera ów blask szczególny, który *blaskiem metalicznym* nazywają.

Metale w drobnym proszku, niezmiernie rozdrobnione, słabo tylko przewodzą ciepło i elektryczność, dla pojawu przewodnictwa potrzeba zbliżenia cząstek.

§ 386. Wszystkim się zdaje, że srebro jest białe, złoto żółte, miedź czerwona; tymczasem wcale co innego ma miejsce, bo srebro jest żółte, złoto czerwone, a miedź szkarłatna. Dowieść tego można, za pomocą bardzo prostych doświadczeń P. Benedykta Prevost. W rzeczy samej, skierujmy promień białego światła na powierzchnię niebarwnego metalu, a metal ten odbije rozmaite pojedyncze barwy widma w stosunku mało różniącym się od stosunku ich znajdującego się w białym świetle. Im mniejszy będzie kąt wpadania promienia, tym zjawisko powyższe wyraźniej wystąpi, tym metal bardziej białą barwę okaże; im zaś promień więcej do prostopadłego kierunku zbliżać się będzie, tem metal ciemniejszym się wyda. Ponieważ metale barwne odbijają niektóre promienie pojedyncze widma w większym stosunku, a stosunek ten zmienia się z kątem wpadania, odcień więc musi się zmieniać wedle wielkości tego kąta.

Jeżeli teraz, zamiast jednego odbicia promienia od powierzchni metalicznej, odbijemy go kilkakrotnie przez równoległe ustawienie dwóch blaszek metalu który doświadczamy, to coraz bardziej wpływ światła białego niknie i po ośmiu lub dziesięciu odbiciach następnym, otrzymujemy barwy następujące:

Miedź, czerwono-szkarłatna.

Złoto, czerwona żywa.

Srebro, żółta czysta, podobna do złota.



Cynk, indygowa.

Żelazo, fioletowa.

Wypadki te pozwalają nam wnioskować o barwie, jakąby metale te umieszczone pomiędzy okiem i światłem przedstawiały: bo barwa ta musi być dopełniającą do pierwszój. I tak, złoto czerwone przy świetle odbitem, przedstawia piękny odcień zielony w świetle przez jego masę przechodzącém.

§ 387. Większa część metalów może krystalizować: przykładem służyć może bizmut, miedź, złoto, srebro. Tym sposobem wyjaśnia się wiele faktów, między któremi mieści się zjawisko mory metalicznój. Blacha biała naprzykład, jest niczem inném jak blachą żelazną, pokrytą powłóczką stopionój cyny; przy robocie tój blachy, warstwa wierzchnia stygnie szybko i nie może krystalizować, przeciwnie warstwa niższa krystalizuje wyraźnie; jeżeli teraz powłóczkę wierzchnią rozpuścimy przy pomocy mieszaniny następującej:

2 części kw. azotnego, 8 cz. kw. solnego, 8 wody,  
albo 1 kwasu azotnego, 8 kwasu siarczanego, 8 wody,  
kryształy występują.

Jeżeli metal może się topić w niewysokiej temperaturze, jak bizmut i jeżeli przechodzi nagle ze stanu stałego do stanu ciekłego, to wtedy można użyć sposobu, któryśmy podali mówiąc o krystalizacyi siarki.

Wiele metalów, których punkt topliwości jest wysoki, można wykrystalizować osadzając je powoli z roztworów. Jeżeli naprzykład do roztworu miedzianego wprowadzimy dwie blaszki z tegoż samego metalu, przymocowane do biegunów słabego stosu, to wkrótce spostrzeżemy świetne, lubo drobne kryształki osiadające na blaszce połączonój z biegunem odjemnym. Podobnie otrzymujemy cynę krystaliczną, jeżeli blaszkę jój zanurzamy w stężonym roztworze chlorku cyny, nad którym pływa po wierzchu woda czysta, puszczone za pomocą ssawki.

Budowa ta krystaliczna metalów pozbawia ich dwóch cennych własności: ciągłości i wytrzymałości, o których wkrótce powiemy. Wprawdzie, przez przerobienie, jakiemu metale ulegają, można nieco poprawić te własności; z tém wszystkiem, po pewnym przeciągu czasu metale odzyskują swą pierwiastkową budowę, a przez to trwałość przedmiotów wyrobionych z metalu chwilowo zmienionego, znacznie się osłabia.

§ 388. Poddając rozmaite metale uderzeniu młota, lub ścisaniu pomiędzy dwoma walcami, łatwo spostrzedz, że jedne z nich płaszczą się przybierając postać coraz cieńszych blaszek, drugie przeciwnie, kruszą się w kawałki tém drobniejsze, im uderzenie było gwałtowniejsze, ściskanie mocniejsze. Pierwsze zowią się *metalami ciągłymi*, drugie *kruchymi*.

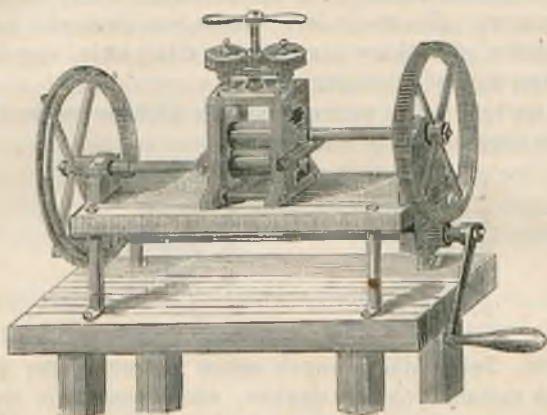
Metale kruche same przez się nie dają się użyć w żadném zastosowaniu; ciągłe przeciwnie ważne mają użycie w sztukach, ile tylko razy rudy ich są obfite, dobywanie łatwe, a więc cena produkeyi nie wysoka.

Są jednak pewne metale, które jakkolwiek dają się przez kucie lub walcowanie zamieniać na cienkie blaszki, wszelako nie dają się bez zerwania w cienkie wyciągać druty. Dla oznaczenia téj różnicy we własnościach, pierwsze nazwano *kowalnymi*, drugie *ciągłymi*.

§ 389. Metale kowalne dają się przerabiać na blaszki albo przez uderzanie młotem, albo przez przepuszczanie między walcami. Dwa te walce (fig. 121) z bardzo twardego metalu, leżą poziomo jeden nad drugim. Poruszane z równą prędkością, obracają się w strony przeciwnie. Jeżeli chcemy otrzymać blachę metalową dostatecznie cienką, bierzemy naprzód taflę tego metalu, ściwiamy ją na brzegu i wprowadzamy pomiędzy walce zbliżone tak do siebie, że ich odstęp jest mniejszy od grubości tafli. Tafla włożona między walce posuwa się w kierunku obrotu i przybiera grubość równą ich oddaleniu. Przepuszczając ją kilka razy pomiędzy walcami, które za każdym razem więcej są do siebie zbliżone, otrzymujemy coraz cieńszą blachę.

Przy tém rozgniataniu, jakiemu tu szczątki metalu ulegają, ulegają one przymusowej równowadze, pod wplywem

Fig. 113.



ktorej wlasnosci ich fizyczne znacznie zmieniać się musz . Przez to ściskanie, metal traci część cieplika niezbędnego do utrzymywania cząstek w stanie statecznej równowagi, cieplika, który został niejako wyci sniony, jak woda z gąbki. W czynnosci t j, ktor  pewnym rodzajem *hartowania* (* crouissage*) zowią, metal staje się twardszy, lamliwszy, i po wielokrotn m walcowaniu, blachy się rozdzierają. Dla zaradzenia temu, metal się ogrzewa, *odhartowuje*, jak m wi , ażeby cząsteczki jego pierwiastkową swoją r wnowag  odzyskały. Przez walcowanie i odhartowywanie, można otrzymać bardzo cienkie blaszki.

Z tém wszystkiém, tym sposobem niepodobna by było otrzymać owych listków złota używanych do zlocenia drzewa, które są tak cienkie, że najmniejszy podmuch je unosi i których kilka tysięcy potrzeba na grubość jednego milimetru. Łatwo pojmiemy, że najmniejsze ciśnienie na nie wywarte, już je rozdziera. Dla otrzymania tych listków używają kucia. W tym celu, skoro już otrzymano bardzo cien-

kie blaszki za pomocą walcowania, blaszki te kują się młotami o szerokiej głowie, przez co wymiary blaszki coraz się bardziej powiększają, a skoro blaszka tak się cienką stała, że uderzenie młota mogłoby ją skruszyć, wtedy składa się ją w czworo, albo w ośmioro, umieszcza pomiędzy kartami pergaminu, albo skóry zamszowej i dalej kuje, dopóki nie nabędzie żądanej cienkości.

W następującym szeregu metale ułożone są wedle ich stopnia ciągłości przy walcowaniu.

- |             |            |
|-------------|------------|
| 1. Złoto,   | 6. Ołów,   |
| 2. Srebro,  | 7. Cynk,   |
| 3. Miedź,   | 8. Żelazo, |
| 4. Cyna,    | 9. Nikiel. |
| 5. Platyna, |            |

§ 390. Jeżeli dla pewnych celów potrzebujemy już nie blaszek metalowych, ale drutów, wtedy postępuje się sposobem następującym: Bierze się deska z hartowanej stali, zwana *drutownicą*, w której porobiono nieco stożkowe otwory (fig. 122) o średnicy coraz bardziej malejącej. Wtedy w otwór pierwszy wsuwa się sztabę metalową, zcienioną na

Fig. 122.



jednym końcu, chwyta ją kleszczami, silnie ciągnie, aby przeszła całkowicie przez otwór; następnie przeciągając ją kolejno przez rozmaite otwory drutownicy, otrzymuje się bardzo cienkie druty. Ponieważ w czasie tej roboty metal hartuje się, jak przy walcowaniu i też same przedstawia niedogodności, trzeba więc druty ogrzewać od czasu do czasu.

Postępując tym sposobem, pewnej tylko cienkości druty otrzymywać można, dalej bowiem już drut za najlżejszym pociąganiem się zrywa. Jeżeli więc chcemy otrzymać druty o niezmiernie małej średnicy, używamy szczególnego sposobu. Przypuśćmy na przykład, że chcemy otrzymać bardzo cienki drut platynowy, wtedy w walec srebrny umyślnie wwiercony, wpuszcza się jako oś drut platynowy, mający oko-



ło 1 milimetru średnicy i walec przepuszcza kolejno przez rozmaite otwory drutownicy. Ponieważ stosunek średnic walca platynowego i srebrnego przy wyciąganiu pozostaje niezmienny, to jeżeli średnica druta srebrnego stała się tylko  $\frac{1}{100}$  pierwiastkowej grubości, to średnica druta platynowego w tymże samym zmniejszyła się stosunku. Dla odosobnienia druta platynowego, kładzie się cały walec w kwas azotny. wtedy zwierzchni walec się rozpuści a drut platynowy nietknięty pozostanie. Tego samego sposobu użyć można dla otrzymania bardzo cienkich drutów stalowych. tylko w tym razie kwas azotny wanną rtęciową zastąpić należy; rtęć rozpuści samo tylko srebro, a drut stalowy nietknięty zostawi.

Następująca tablica przedstawia metale uszykowane wedle stopnia ich ciągliwości przy przechodzeniu przez drutownicę:

- |             |           |
|-------------|-----------|
| 1. Złoto.   | 6. Miedź. |
| 2. Srebro,  | 7. Cynk,  |
| 3. Platyna, | 8. Cyna,  |
| 4. Żelazo,  | 9. Ołów.  |
| 5. Nikiel.  |           |

§ 391. Jeżeli do wolnego końca drutu metalowego, nieruchomie w drugim końcu przymocowanego, przyczepimy pewną siłę, która wzrasta stopniowo, to na koniec dochodzimy do chwili, kiedy drut się zrywa. Jeżeli doświadczenie to wykonywa się z drutami równej długości i równej grubości. ale z różnych metali zrobionemi, to spostrzeżemy niewątpliwie, że dla zerwania różnych tych drutów, bardzo różnej użyć potrzeba siły. Jeżeli teraz dla zmierzenia tej siły, zawieszamy ciężary u wolnego końca każdego druta, doświadczenie okazuje, że pewien drut dziesięć razy taki ciężar znosi, od jakiego inny się rozrywa. Stosunek rozmaitych ciężarów, przy których druty się zrywają, pozwala nam ocenić mniejszy lub większy opór, jaki rozmaite metale przedstawiają. Opór ten zowie się *wytrzymałością na zerwanie*.

Jeżeli zawieszamy coraz większe u końca druta ciężary, to spostrzeżemy łatwo, że drut się przedłuża: ale jeżeli ciężar zdejmujemy, drut do swęj pierwszej powraca długości. Można wszelako spostrzedz, że zwiększając coraz bardziej ciężar, dojdziemy do chwili, gdzie przedłużenie druta wyciąganiem jego wywołane, już pozostaje; wtedy cząstki jego inaczej już się ułożyły i zmieniły pierwiastkowe swoje warunki w ten sposób, że drut, który wprzódzy zrywał się dopiero pod ciężarem  $a$ , teraz zerwie się pod ciężarem  $b < a$ . Ciężar ten ostateczny, pod wpływem którego przedłużenie druta pozostaje, stanowi to, co nazywamy *granicą normalnej sprężystości*. Ile razy więc używamy drutów lub prętów metalowych do dźwigania ciężarów, jak to ma naprzykład miejsce przy mostach wiszących, powinniśmy się strzedz nie tylko przejścia za granicę sprężystości, ale nawet dojścia do niej, inaczej narazilibyśmy się na nieuchronne wypadki, których niestety często już doświadczano.

Wytrzymałość jest jedną z najważniejszych własności metalów przy ich zastosowaniu. Bywa ona różną w jednym i tym samym metalu, a to w dosyć rozległych granicach, stosownie do sposobu jego przygotowania; ztąd wynika konieczność prób tego właśnie wyrobu, którego użyć mamy.

Następująca tablica wskazuje nam wytrzymałość najwięcej używanych metalów:

Żelazo . . . . .	250 kil.	Cynk . . . . .	50 kil.
Miedź . . . . .	137	Nikiel . . . . .	48
Platyna . . . . .	125	Cyna . . . . .	16
Srebro . . . . .	85	Ołów . . . . .	12.
Złoto . . . . .	68		

§ 392. Przewodnictwo metalów jest własnością pochłaniania ciepła i rozprowadzania go po swęj massie. Z dawnych doświadczeń Ingenhouse'a i nowszych a daleko ściślejszych P. Despretz wynika, że własność ta zmienia się w bardzo szerokich granicach, jak się o tém przekonać można spojrzawszy na następującą tablicę, streszczającą badania tego fizyka:



Złoto . . . . .	1000	Żelazo . . . . .	374
Platyna . . . . .	981	Cynk . . . . .	363
Srebro . . . . .	973	Cyna . . . . .	303
Miedź . . . . .	898	Ołów . . . . .	180.

Własność ta zasługuje na uwagę w niektórych zastosowaniach przemysłowych, a mianowicie przy budowie aparatów służących albo do parowania, albo do przepędzania płynów, bo ilość ułotnionego lub przepędzonego w danym czasie płynu, zależy koniecznie od ciepło-przewodnictwa metalu, z którego przyrząd jest zrobiony. Na tej to zasadzie miedź przekłada się nad blachę żelazną, chociaż cena jej jest wyższa, bo ciepło-przewodnictwo miedzi jest przeszło dwa razy większe niż żelaza.

§ 393. Co się tycze elektrycznego przewodnictwa, to metale również znaczne przedstawiają różnice, jak się o tem przekonać można z tablicy następującej, ułożonej z badań P. Pouillet:

Rtęć . . . . .	100
Żelazo . . . . .	600 do 700
Platyna . . . . .	855
Złoto próby 751 . . . . .	714
Złoto próby 951 . . . . .	1338
Złoto czyste . . . . .	3975
Srebro próby 857 . . . . .	4221
Srebro próby 900 . . . . .	4753
Srebro próby 963 . . . . .	5152
Pallad . . . . .	5791.

§ 394. Wszystkie metale, z wyjątkiem potasu i sodu, mają ciężkość gatunkową większą od wody. Łatwo się o tem przekonać z następującej tablicy:

Płatyna	{	walcowana . . . . .	22.07
		w drutach . . . . .	21.04
		kuta . . . . .	20 34
Złoto .	{	kute . . . . .	19.36
		stopione . . . . .	19.26
Rtęć przy 0 stopni . . . . .			13.60
Rtęć stała przy —42 stopniach .			14.40
Pallad . . . . .			11.30
Ołów . . . . .			11 35
Rod . . . . .			11,00
Srebro stopione . . . . .			10.47
Bismut . . . . .			9,82
Miedź .	{	w drutach . . . . .	8,88
		stopiona . . . . .	8.79
Nikiel stopiony . . . . .			8.28
Mangan . . . . .			8,00
Kobalt stopiony . . . . .			7,81
Żelazo .	{	w sztabach . . . . .	7.79
		stopione . . . . .	7,21
Cyna stopiona . . . . .			7,29
Cynk stopiony . . . . .			6 86
Antymon . . . . .			6,71
Chrom . . . . .			5,90
Sod . . . . .			0.970
Potas . . . . .			0.865.

§ 395. Jeżeli obok każdego metalu położymy liczbę wyrażającą wagę jego równoważnika, spostrzeżemy zaraz, że metale dzielą się na dwie grupy. Jeżeli waga ta niższa jest od 40, to ciężkość gatunkowa metalu jest najwyżej 8 razy większa od ciężkości gatunkowej wody.

Jeżeli zaś równoważnik metalu zbliża się do liczby 100, albo ją przewyższa, to gęstość jego jest najmniej 10 razy większą od gęstości wody.

	Gęstość.		Gęstość.
Potas . . . . .	0,8	Srebro . . . . .	10,5
Chrom . . . . .	5,9	Ołów . . . . .	11,3
Cynk. . . . .	7,0	Rtęć. . . . .	13,5
Cyna . . . . .	7,3	Złoto . . . . .	19,3
Żelazo . . . . .	7,7	Platyna . . . . .	22,0
Waga równoważnika niższa od 40.		Waga równoważnika zbliża się do 100.	

§ 396. Niektóre metale są lotne. Stanowiących ten wyjątek jest pięć. a mianowicie: *potas, sod, cynk, kadm i rtęć*. Metale te są lotnemi w zwyczajnym tego wyrazu znaczeniu, to jest. że można je przepędzać jak wodę. Srebro, ołów, antymon. jakkolwiek nie dają się przekraplać jak poprzedzające, wszelako w postaci pary mogą być unoszone strumieniem gazu przy silnym ogrzaniu. Wskazaliśmy już tego rodzaju zjawiska mówiąc o kwasie bornym, który jakkolwiek zupełnie stały w temperaturze 100 stopni, może w znacznej ilości przechodzić z parą wodną lub wysokowadą. ogrzewany w kolbce.

§ 397. Jeżeli mała tylko liczba metalów może przechodzić w parę. wszystkie za to topić się mogą w mniej lub więcej wysokiej temperaturze. Pod tym względem niezmiernie wielkie zachodzą różnice, jak się o tem z następującej tablicy przekonać można:

Metale.	Temperatury wyznaczone w stopniach termometru powietrznego
Rtęć . . . . .	— 39 <sup>o</sup>
Potas . . . . .	+ 58
Sod . . . . .	90
Cyna. . . . .	230
Bizmut. . . . .	270
Ołów . . . . .	320
Cynk . . . . .	410
Antymon . . . . .	niewiele niż czerwonoci.
Srebro . . . . .	1000
Miedź . . . . .	1090
Złoto . . . . .	1100

Metale.	Temperatury wyznaczone w stopniach termometru powietrznego.
Surowiec .....	1500
Żelazo miękkie .....	1600 do 1700
Mangan .....	wyżej żelaza
Platyna .....	około 2000.

§ 398. Pod względem twardości metale przedstawiają bardzo znakomite różnice. jak to następująca wskazuje tablica:

*Metale ułożone porządkiem twardości.*

Mangan . . . . .	Twardszy od stali hartowanej.
Chrom . . . . .	Nie rysuje się szkłem.
Nikiel . . . . .	Rysują się szkłem.
Kobalt . . . . .	
Żelazo . . . . .	
Antymon . . . . .	
Cynk . . . . .	
Pallad . . . . .	Rysują się węglanem wapna.
Platyna . . . . .	
Miedź . . . . .	
Złoto . . . . .	
Srebro . . . . .	
Bismut . . . . .	
Kadm . . . . .	
Cyna . . . . .	Rysuje się paznokciem.
Ółów . . . . .	
Potas . . . . .	Miękkie jak wosk w zwyczajnej temperaturze.
Sod . . . . .	
Rtęć . . . . .	Płynny w zwyczajnej temperaturze.

§ 399. Dla ogrzania równych wag rozmaitych metalów do jednakowej liczby stopni, potrzeba użyć bardzo różnej ilości ciepła. Tak znajdujemy, że jeżeli wyrazimy przez 1,000 ilość ciepła potrzebną do ogrzania 1 kilogramu wody od 0 do 100 stopni, to ilość ciepła potrzebna do ogrzania ro-

znajomych metalów do tego samego stopnia, wyrazi się liczbami następującymi:

Żelazo . . .	0,1138	Ołów . . .	0,0314
Nikiel. . . .	0,1086	Bizmut . . .	0,0308
Kobalt . . . .	0,1070	Antymon . .	0,0508
Cynk . . . . .	0,0955	Cyna . . . .	0,0562
Miedź . . . . .	0,0952	Platyna . . .	0,0324
Kadm . . . . .	0,0567	Pallad . . . .	0,0593
Srebro . . . .	0,0570	Złoto . . . . .	0,0324.

§ 400. Ciepło właściwe ciał prawie stałe pomiędzy 0 a 100 stopniami, dla jednej i tejże samej materji otrzymanej pewnym oznaczonym sposobem, zmienia się wyraźnie w miarę podwyższania temperatury. PP. Dulong i Petit, mierząc najstarszemi ciepło właściwe średnie wielu metalów w wysokich temperaturach znaleźli, że średnie ciepło właściwe żelaza jest

0,1098	od	0°	do	100°
0,1150	od	0	do	200
0,1218	od	0	do	300
0,1255	od	0	do	350

przyjmując ciepło właściwe wody za jedność a temperatury oznaczając termometrem powietrznym. Z tego przykładu widzimy, że ciepło właściwe metalu znacznie się zwiększa z temperaturą. Według wypadków otrzymanych przez PP. Dulong i Petit dla ciepła właściwego wielu innych metalów, gdybyśmy urządzili metalowe termometra równe i wystawili je na temperaturę 300 stopni termometru powietrznego, to termometra te wskazywałyby:

Srebrny . . . . .	329,3
Cynkowy . . . . .	328,5
Antymonowy . . . . .	324,8
Miedziany . . . . .	320,0
Rtęciowy . . . . .	318,2
Platynowy . . . . .	317,9.



120



Temperatury więc wskazywane przez nowe te termometra byłyby wyższe od temperatur termometru powietrznego, co dowodzi jasno, że ciepło właściwe znalezione wzrasta z temperaturą.

§ 401. Metale rzadko się napotykają w przyrodzie w stanie rodzimym. Tak natrafiamy tylko takie metale, które mając bardzo słabe do tlenu powinowactwo, nie zmieniają się pod wpływem atmosferycznych działaczy. Podobnie zachowują się złoto, srebro, platyna i t. p., które z tego względu nazywają *szlachetnymi metalami*. Większa część innych metalów natrafia się zwykle w związkach z tlenem, siarką lub arsenem. Metale pierwszej i drugiej klasy istnieją najpospoliciej w stanie soli, węglanów lub krzemianów.

Jeżeli metal należy do jednej z pięciu ostatnich klas i znajduje się w postaci tlenku, to zwykle wydziela się go działając na tlenek węglem w wysokiej temperaturze; węgiel łącząc się z tlenem przechodzi w tlenek węgla lub kwas węglany, stosownie do łatwiejszej lub trudniejszej redukcji a metal zostaje wydzielony. Jeżeli jest w stanie siarku, to naprzód się go praży, to jest ogrzewa w przystępie powietrza, przyczem obadwa elementa związku płoną, siarka przechodzi w gazowy kwas siarkawy, a metal przechodzi w tlenek. Traktując tlenek węglem, jakśmy to wyżej wskazali, metal się wydziela.

Co się tycze materii ziemnych, czyli *złoża* (gangue) towarzyszącego materii metalicznej, to takowe oddziela się albo przez płókanie, jeżeli różnica gęstości na to pozwala, albo przez stopienie przy pomocy stosownie dobranych czynników, których przyroda koniecznie zależeć musi od przyrody samego złoża. Przez połączenie złoża z topnikiem utworzą się zuzle, które pozwolą wyłączoneму metalowi zebrać się w jedną masę.

Mówiąc szczegółowo o każdym metalu, podamy treściwie sposoby używane do jego otrzymania.



Czy metale są ciałami prostymi, czy przeciwnie, jak sądził Newton, uważać je należy za ciała złożone? Jest to pytanie, którego przy pomocy dzisiejszych danych naukowych rozwiązać niepodobna. Kiedy zastanowimy się nad wielką liczbą obecnie znanych metalów, a z drugiej strony pomyślimy, że cztery tylko pierwiastki potrzebne są do utworzenia tak mnogich a rozlicznych produktów, jakie nam państwo organiczne przedstawia a mianowicie kiedy zauważymy, jak prostych sposobów używa przyroda dla otrzymania tak różnych ciał, mimowolne powątpiewanie wkrada się do umysłu naszego. Wątpliwość ta rośnie jeszcze w obec jednodukładności, własności tak ciekawej, w obec poglądu na liczby wyrażające wagę równoważnika rozmaitych metalów, który rzeczywiście albo się wyraża temi samemi liczbami, jak przy kobalcie i niklu, albo liczbą wielokrotną.

H. Davy, który także uważał metale za ciała złożone, przypuszczał w nich obecność wodoru. Jeżeli rozmaite metale w rzeczy samej utworzone są z rodnika ujemnego i wodoru grającego rolę dodatniego ciała i jeżeli rodnik ujemny jest wspólnym dla wszystkich metalów, to niezbędnie przypuścić należy różną liczbę cząsteczek tego rodnika w metalach ciężkich, jakimi są srebro, złoto i platyna, a różną w metalach lekkich, w potasie, sodzie i litynie. Metale więc o wysokim równoważniku będą metalami bardzo ujemnemi i słabe mającemi powinowactwo do tlenu, siarki, chloru i t. p.; przeciwnie metale o małym równoważniku będą bardzo dodatnemi i będą silne do powyższych metaloidów posiadać powinowactwo: co rzeczywiście sprawdza się doświadczeniem. Pogląd ten całkowicie hypotetyczny i nie oparty dotąd na żadnym poważnym fakcie, nie jest jednak niedorzecznym, jeżeli zastanowimy się naprzykład nad związkami metalów z etylem lub metylem; związki te bowiem, jakkolwiek posiadają skład dosyć zawiły, zachowują się wszelako, jak prawdziwe rodniki i odgrywają jak to w chemii organicznej zobaczymy, rolę zupełnie podobną do roli pierwiastków.

## S P I Ź E.

§ 402. Ponieważ metale pewnym warunkom zadosyć czynić muszą, jeśli mają być użyte w wolnym stanie w sztukach, łatwo ztąd pojąć, że mała tylko liczba czystych metalów da się zastosować korzystnie. Tak z pięćdziesięciu dwóch lub pięćdziesięciu trzech znanych metalów, mała tylko liczba, jak platyna, żelazo, miedź, cynk, rtęć, ołów, cyna, srebro i złoto używają się w stanie czystym i to nawet w większej liczbie przypadków nie można ich używać inaczej, jak w połączeniu z innymi. Co zaś do innych metalów, to albo one zbyt rzadko natrafiają się w przyrodzie, albo otrzymują się tylko przy pomocy sposobów złożonych, trudnych a więc kosztownych, albo też zbyt łatwo zmieniają się pod wpływem atmosferycznych działaczy, lub kruszą pod naciskiem lub uderzeniem na nie wywartym i w żadnym razie zastosować się nie dadzą.

Ale jeżeli niektóre metale, jak na przykład ołów, są zbyt miękkimi, inne, jak antymon, zbyt kruchemi, a ztąd nie dadzą się korzystnie w czystym zastosować stanie, co innego ma miejsce, jeżeli je w stosownych ilościach połączymy; wtedy poprawiać się one wzajemnie będą i dostarczą nam związków znanych pod nazwiskiem *spizów*, które w sztukach najkorzystniej zastosować się dają. Przypuśćmy na przykład, że chcemy odlać czcionki drukarskie; do tego celu nie możemy użyć wyżej wymienionych metalów; w rzeczy samej, ołów, metal bardzo miękki, płaszczyłby się pod ciśnieniem prassy, a z drugiej strony antymon bardzo kruchy, kruszyłby się niewątpliwie. Ale jeżeli połączymy te metale z sobą w stosunku 4 części pierwszego na 1 część drugiego, otrzymamy produkt odlewający się bardzo łatwo, mający dostateczną wytrzymałość na ciśnienie a nie dziurawiący papieru; jedném słowem, czyniący zadosyć wszystkim warunkom wymagalnym.

§ 403. Łącząc metale nietylko zmieniamy ich własności, co zresztą nic nie jest dziwnego pomnąc, że to jest własnością związku; ale zmieniając stosunek metalów spiż stanowiących, nadajemy mu zupełnie różne charaktery, co łatwo okazać następującym przykładem.

Miedź, w stanie wolnym, jest zbyt miękkim metalem na armaty; kula odbijając się o ściany armaty, wkrótce by w niej porobiła jamy, które zmniejszyłyby celność strzału i zmusiły do porzucenia działa. Łącząc miedź z małemi ilościami cyny, nadajemy jej więcęć twardości, więcęć oporu, a jeżeli metale są użyte w stosunku

Miedzi . . . . .	90
Cyny . . . . .	10
	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>
	100

otrzymujemy produkt twardszy, wytrzymalszy i topliwszy od miedzi, nieprzedstawiający żadnej z wyżej wymienionych niedogodności; działa wyrobione z niego, mogą dać bardzo wielką liczbę strzałów, nim się do użycia niezdatnemi staną. Ale spiż ten, tak dobry do wspomnionego użytku, dla braku dźwięczności, nie daje się użyć na dzwony zwyczajne i zegarowe, na narzędzia muzyczne. Jeżeli stosunek poprzecznych metalów zmieniać będziemy, jeżeli ilość cyny stopniowo wzrasta, jeżeli użyjemy ich w stosunku:

Miedzi , . . . .	78	do	80
Cyny . . . . .	22	do	20
	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>		<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>
	100		100

otrzymamy spiż posiadający znakomitą dźwięczność, ale bardzo kruchy, który z tego względu byłby całkowicie niezdatnym na armaty.

Jeżeli powiększymy jeszcze ilość cyny, tak że stanowić będzie trzecią część wagi spiżu, przedstawiającego w tym razie skład:

Miedzi . . . . .	66,6
Cyny . . . . .	33,4
	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>
	100,0

otrzymamy spiż biały, bardzo kruchy, dający się bardzo piękną polerować i używany na zwierciadła teleskopów.

Ołów, bizmut i cyna dają spiże topiące się przy bardzo różnych temperaturach; spiż zrobiony z

Bizmutu . . . . .	8
Ołowiu . . . . .	5
Cyny . . . . .	3

topi się w temperaturze 93 do 95 stopni. Ciekawa ta własność ma zastosowanie przy fabrykacji topliwych klap bezpieczeństwa dla kotłów parowych.

§ 404. Jeżeli stykamy z sobą dwa roztopione metale, a to dla bliższego ich na siebie działania, nie zawsze otrzymujemy związek wynikający z połączenia dwóch tych metali w ilościach użytych; w tym razie, występuje zjawisko podobne do tego, jakieśmy widzieli przy działaniu kwasu siarczanego na potaż, kwasu azotowego na sodę, w jakichkolwiek wziętego stosunkach. Tworzy się tu niezbędnie związek oznaczony, który jeżeli przez krystalizację wydzielić się nie może, pozostaje zmieszany z nadmiarem obudwu materii. Jeżeli kąpiel metaliczna starannie była wymieszana, jeżeli skrzepnienie spiżu nagle nastąpiło, to utworzony związek rozszany po całej massie pozostaje, tworząc materię całkowicie jednorodną; jeżeli zaś przeciwnie ostudzenie powolnie się odbywa, to z massy jeden lub więcej związków oznaczonych i krystalicznych wydzielić się może. Takim jest zjawisko objawiające się, jeżeli spiż powolnie ogrzewamy; nazywa się to *likwacją*. Pojmujemy więc całą trudność utworzenia spiżów jednorodnych, skoro mamy do czynienia z wielką massą materii i skoro połączone metale przedstawiają zbyt znaczne różnice w swjej gęstości i topliwości. Dla tego też rozbiór często wykazuje znaczne różnice pomiędzy rozmaitemi częściami jednego i tegoż samego spiżu.

Toż samo zachodzi w związkach rtęciowych, zwanych *ortęciami*; są to związki oznaczone rozwiedzione nadmiarem rtęci.



W każdym razie, spiże posiadają szczególne własności, z których korzysta się w sztukach i w rozmaity sposób. Tworzyć więc nowe spiże, jest to niejako otrzymywać nowe metale, więcéj czasami przemysłowi oddające posług, aniżeli metale pojedyncze.

Czy spiże są prostemi mieszaninami, czy związkami wedle oznaczonych stosunków? My sądzimy, że one są prawdziwemi związkami, podobnemi do związków metaloidów z sobą, albo do związków metaloidów z metalami. Zjawiska likwacyi, niepodobieństwo całkowitego odpędzenia ze spiżu ciepłem metalów bardzo nawet lotnych, możność otrzymania krystalicznych ortęci, zawierających metale w stosunkach równoważnikowych, są to wszystko argumenta służące do poparcia powyższego twierdzenia. Jeżeli metale zdają się łączyć we wszystkich możliwych stosunkach, to ztąd pochodzi, że jak wiemy z praw rozpuszczalności, spiże rozpuszczają się jedne w drugich i nawet w samych metalach.

Spiże wielkie okazują podobieństwo do metalów prostych. Prawie wszystkie są w stanie stałym z wyjątkiem tych tylko, w których rtęć góruje i spiżu powstałego przez połączenie 3 części sodu z 1 częścią potasu. Wszystkie są świetne, posiadają blask metaliczny i jak metale są dobrymi przewodnikami ciepła i elektryczności.

Gęstość spiżów czasami bywa mniejsza, a czasami większa od gęstości wypadającéj z rachunku, opartego na względnym stosunku użytych metalów i ich gęstości.

Spiże powstałe ze związku dwóch ciąglych metalów, czasami są ciągle, a czasami kruche. Jeżeli metale wchodzi do spiżu w równym stosunku, to spiże takie bywają albo ciągle, albo kruche; jeżeli ilość jednego metalu znacznie jest większa, to spiż w ogóle bywa ciągly. Jeżeli metal ciągly łączy się z metalem kruchym, to spiż bywa zawsze kruchy, jeżeli w nim ilość kruchego metalu góruje, albo nawet jest równa. Spiże w których ilość ciągłego metalu znacznie góruje, są prawie wszystkie ciągle. Wszystkie spiże utworzone z kruchych metalów, są kruche.

Wystawiając spiż zawierający lotny metal na ciepło wyższe nad stopień potrzebny do ulotnienia tego metalu, wydzielimy znaczną jego ilość, ale w spiżu zawsze, albo prawie zawsze pozostanie jeszcze pewna jego część. Pochodzi to stąd, że ponieważ łączące się metale mogą tworzyć związki w rozmaitych stosunkach, pewna ilość lotnego metalu przy ogrzewaniu się wydzieli, dopóki nie powstanie nowy związek, daleko trwalszy. Wszelako, wszystkie spiże zawierające rtęć, całkowicie się rozkładają, bądź z powodu słabego powinowactwa tego metalu, bądź z powodu wielkiej jego lotności. Spiże zawierające potas, sod, kadm i cynk, zatrzymują zawsze pewną część tych metalów, bo lotność ich mniejsza jest od lotności rtęci, a powinowactwo ich silniejsze.

W wielu razach spiże z odczynnikami, zachowują się tak samo, jak pojedyncze metale; jeżeli jednak związek metalów w spiżu bardzo jest ścisły, to opór jaki działaniu odczynników stawiają, bywa znaczniejszy.

Tak działanie tlenu i powietrza w ogóle jest słabsze na spiże, jak na metale odosobnione. Są i tu zresztą wyjątki, przy spiżu np. używanym do spajania metalów. Pochodzi to zapewne stąd, że przez pochłanianie tlenu, tworzy się tu tlenek kwaśny i tlenek zasadowy. Wszystkie spiże zawierające metale mogące z tlenem tworzyć związki obdarzone przeciwnymi własnościami, są w tym przypadku. Spiże zawierające metale alkaliczne, zjawisko to w najwyższym przedstawiają stopniu. Taki przypadek zachodzi przy spiżach cyny i antymonu z potasem i sodem.

Nie będziemy więc zajmowali się temi ogólnikami, zostawiając sobie szczegółowy opis własności i sposób otrzymywania najważniejszych spiżów, kiedy o każdym z nich w szczególności mówić będziemy.

## TLENKI METALICZNE.

§ 405. Pomnąc jak ważną rolę tlen w zjawiskach chemicznych odgrywa, łatwo pojmimy, że pierwsi badacze sta-



rali się najszczegółowiej i najstaranniej zbadać najmniejsze okoliczności dotyczące utlenienia metalów. Wszystkie metale mogą łączyć się z tlenem, ale nie wszystkie bezpośrednio. W tym ostatnim przypadku znajdują się srebro, złoto, platyna, iryd.

Ze wszystkich metalów jeden tylko potas w zwyczajnej temperaturze pochłania tlen suchy. W mniej zaś lub więcej wysokiej temperaturze wszystkie metale w tlenki przechodzą. W ogóle, pochłanianiu tlenu przez metale, towarzyszy wywiązywanie się ciepłika, które częstokroć objawia się nawet ich rozżarzeniem do czerwoności, jak to się z żelazem i potasem dzieje.

Jeżeli zjawisko to bardzo silnie ma się objawić, potrzeba, ażeby działanie było szybkie, ku czemu konieczne są następujące warunki:

Jeżeli metal i tlenek jego są mało topliwe, potrzeba go użyć w wielkiem rozdrobnieniu, inaczéj tlenek przylegając do metalu jak pokost, będzie go chronił od dalszego utlenienia i działanie niebawem się przerwie. Tak dzieje się z miedzią, która ogrzewana w tlenie pod postacią drutów lub blaszek, nie wyraźnego nie przedstawia, kiedy przeciwnie użyta w drobnym proszku, żywo się rozżarza.

Jeżeli metal jest zbity i mało topliwy, potrzeba, ażeby tlenek jego był łatwo topliwy lub lotny, wtedy bowiem tlenek ten ociekając lub ulatniając się w miarę powstawania swego, odkrywać będzie metal i utlenienie ciągle następować może. Taki wypadek zachodzi ze sprężyną spiralnie zwiniętą i rozgrzaną w jednym końcu do czerwoności, którą się zanurza w tlen czysty, § 38.

Nakoniec, jeżeli metal jest topliwy, potrzeba, aby był zarazem lotnym, albo przynajmniej tlenek jego, inaczéj bowiem utlenienie wkrótce ustaje, bo utworzony tlenek usuwa zetknięcie pomiędzy metalem i tlenem. Takimi metalami są cynk i antymon, z których pierwszy w temperaturze czerwoności przechodzi w parę, a drugi daje tlenek lotny w téj temperaturze.

Powietrze daje takie same wypadki, jak czysty tlen; cała różnica istnieje tylko w sile i szybkości działania.

§ 406. Wyżej mówiliśmy tylko o wzajemnym na siebie działaniu metalów i tlenu, bez współdziałania innych ciał; lecz wcale co innego zachodzi, jeżeli przy tym działaniu znajduje się trzecie ciało wpływające swoim do utworzonego tlenku powinowactwem.

Łatwo pojmimy, że obecność tlenku zasadowego obok metalu mogącego tworzyć tlenek kwasowy, ułatwia utworzenie tego ostatniego i że działając kwasem na metal tworzący chętnie tlenki zasadowe, przyspieszamy ich powstanie. Codziennym to stwierdza się doświadczeniem. *Przykłady*: chrom i tlen w obec potażu; miedź i tlen w obec kwasu octowego. Woda więc, która gra rolę raz kwasu, drugi raz zasady, musi ułatwiać połączenie metalów z tlenem w zwyczajnej temperaturze, coby nie nastąpiło, gdyby metal i tlen były suche.

W rzeczy samej, jeżeli blaszkę żelazną lub stalową wypolerowaną wprowadzimy do flaszki z czystym i suchym tlenem, to blaszka przez czas nieograniczony niezmienną pozostanie i blasku swego świetnego bynajmniej nie straci; toż samo będzie miało miejsce, jeżeli blaszkę tę umieścimy we flaszcze napełnionej przegotowaną, destylowaną wodą i szczelnie ją zamkniemy. Dwa te proste doświadczenia najjaśniej okazują, że żelazo od tlenu lub czystej wody, wziętych oddzielnie, żadnej nie doznaje zmiany. Ale co innego zachodzi, jeżeli je użyjemy wspólnie. Rzeczywiście, wystawmy tę blaszkę na działanie wilgotnego tlenu, a spostrzeżemy wkrótce, jak blaszka ta pokrywa się powłóczką czerwonawą, pod nazwiskiem *rdzy* znaną. Potrzeba pewnego czasu, nim na powierzchni blaszki pierwsze plamki tej rdzy się pojawiają, ale skoro się już utworzą, utlenienie metalu bardzo szybko postępuje. Badając starannie to zjawisko, łatwo pojmimy, co zachodzi w tym razie.

Kropelki wody osiadające na powierzchni blaszki żelaznej, oczywiście nasycone są tlenem; gaz ten, rozpuszczony, znajdując się następnie w pewnym stanie zagęszczenia,

zdolniejszym się do tworzenia związków staje, ztąd pochodzi utlenienie bezpośrednie metalu miejscami. Ale utworzony tlenek, swoim z metalem zetknięciem stanowi ogniwo galwaniczne, w którym metal jako element dodatni, przyciąga tlen z większą siłą, a ponieważ prócz tego, może on pod wpływem powstałego prądu rozkładać wodę, nowy więc powód utlenienia się zjawia. Łatwo jest przekonać się, że w tym razie, ma miejsce rozkład wody. W rzeczy samej, jeżeli do małej flaszki wsypimy opilek żelaznych i zarobiwszy je z wodą pozostawimy w spoczynku, to po niejakiem czasie zebrać można pewną ilość cuchnącego gazu, który wszystkie własności nieczystego wodoru posiada. Prócz tego wodor powstający z rozkładu wody i azot z powietrza łączą się i tworzą amoniak, o którego obecności w rdzy każdej, łatwo przekonać się można.

Pojmujemy więc z powyższego, czem się dzieje, że metal niezmienny przez tlen i wodę, brane oddzielnie, utlenia się przy ich współczesném działaniu i dla czego zjawisko to powolnie z początku się objawiające, coraz szybciej następuje jak skoro utlenienie raz się zaczęło. Jeżeli z blaszką żelazną zetkniemy metal dodatnio się względem żelaza zachowujący, to żelazo utleniać się nie będzie; i na téj to zasadzie galwanizujemy żelazo, osadzając na jego powierzchni bardzo cienką powłoczkę cynkową. W rzeczy samej, cynk szybko się tu utlenia, ale powstały tlenek jego tworzy rodzaj pokostu, przecinającego wszelkie zetknięcie pomiędzy żelazem i powietrzem.

§ 407. Powinowactwo metalów do tlenu trzema sposobami ocenić się daje:

- 1) Z zachowania się ich z tlenem gazowym;
- 2) Z łatwości mniejszej lub większej zredukowania ich, czyli sprowadzenia do stanu metalicznego;
- 3) Z działania nakoniec metalów na pewien tlenek. Ku temu celowi wybrano wodę, czyli tlenek wodoru. Na tych to trzech opierając się charakterach, podaliśmy klasyfikację metalów.

## KLASYFIKACJA TLENKÓW.

§ 408. Jeżeli porównamy odczyny rozmaitych tlenków z ciałami podobnej przyrody, odkryjemy wkrótce podobieństwa, które nas wiodą do ustalenia kilku klas, czyli kategorii ze znanych wszystkich tlenków.

Tym sposobem podzielono tlenki metaliczne na pięć oddzielnych klas, a mianowicie:

1) *Tlenki zasadowe*;

2) *Tlenki kwasowe*;

3) *Tlenki obojętne*;

4) *Tlenki solne*;

5) *Tlenki szczególne*; grupa ciekawa, zawierająca tlenki, które nie łączą się ani z kwasami, ani z zasadami, a których typem jest woda utleniona.

*Tlenki pierwszej klasy* odznaczające się zasadowością w najwyższym stopniu, są to tlenki metalów pierwszej sekcji. Nie są one wyłącznie wprawdzie, ale szczególniej ten charakter posiadającymi związkami.

Jakim sposobem rozróżnić można tlenek zasadowy? Oto własnością zobojętniania kwasów, zielenienia syropu fiołkowego, przywracania niebieskiej barwy zecerwionemu wyciągowi lakmusu, brunatnienia żółtej barwy kurkumy.

Wszystkie tlenki zasadowe rozpuszczalne własność tę posiadają.

*Tlenki kwasowe* posiadają własność odwrotną, to jest, mogą zobojętniać tlenki zasadowe. Rozpuszczalne, czerwienią nadto wyciąg lakmusu i syrop fiołkowy. *Przykłady*: kwas chromny, kwas manganu, kwas osmny.

Nierozpuszczalne, nie dają tych odczynów, ale łączą się z zasadami i mniej lub więcej zobojętniają ich własności.

Niezależnie od dwóch tych rodzajów tlenków, są jeszcze inne, które grają raz rolę zasad względem silnych kwasów, drugi raz rolę kwasów względem silnych zasad. *Przykłady*: tlenek ołowiu, cynku, glinka.



Tlenkom tym dają nazwę *obojętnych*.

Tlenki *solne* powstają z połączenia dwóch tlenków tego samego metalu, z których jeden gra rolę kwasu, a drugi zasady. Tlenek czerwony manganu, który się otrzymuje jako pozostałość przy otrzymywaniu tlenu, należy do tej grupy.

W rzeczy samej, związek ten daje się wyrazić wzorem  $Mn_3O_4$ , który rozdzielić można na  $Mn_2O_3$  i  $MnO$ , co stanowi związek tlenku z tlenikiem.

Tlenek żelaza magnetyczny,  $Fe_3O_4 = Fe_2O_3 \cdot FeO$ , tu także należy. Zowią je także tlenkami *sprzężonemi*.

Nakoniec *tlenki szczególne* odznaczają się zupełną obojętnością na tworzenie związków; w rzeczy samej tworzyć ich nie mogą, chyba tracąc część swego tlenu, co je zamienia w tlenki zasadowe, albo przeciwnie przybierając więcej tlenu, co je robi tlenkami kwasowemi.

Dwutlenki barytu i wapnia, dwutlenki manganu, miedzi i ołowiu, do tej ostatniej kategorii należą.

§ 409. Wszystkie tlenki są stałe w temperaturze zwyczajnej. Wszystkie są bezwonne, z wyjątkiem kwasu osmnego. W ogólności metale tracą na swój lotności łącząc się z tlenem, przeciwnie zyskują, jak to wyżej zobaczymy, łącząc się z chlorem. Lotne tlenki są rzadkie. *Przykłady*: tlenek antymonu, kwas osmny.

Najlotniejsze metale dają w ogóle najlotniejsze tlenki. temperatura jednak, przy których te ostatnie się ulatniają, jest zawsze wyższą od temperatury, przy której metale same w parę przechodzą.

Kilka tylko rzadkich jest wyjątków. *Naprzykład*: ołów.

Tlenki metalów pierwszej klasy znacznie rozpuszczają się w wodzie; jedno tylko wapno w małej się rozpuszcza ilości. Magnezya, tlenki ołowiu i srebra jeszcze mniej są rozpuszczalne; wszelako woda w której tlenki te przebywały, zieleni kolor fiołkowy, tak jak tlenki alkaliczne.

Niektóre tlenki są białe, większa część w rozmaity zabarwiona sposób; wszystkie gęstsze są od wody.



§ 410. *Działanie ciepła.* Tlenki pięciu pierwszych klas opierają się wszelkiej temperaturze; tlenki dwóch ostatnich klas zawsze się rozkładają. Z tlenków pięciu klas pierwszych, niektóre przechodzą w niższy stopień utlenienia, ale nigdy nie redukują się na metal.

W ogólności tlenek ogrzewany tracąc tlen daje zawsze tlenek najtrwalszy, jaki powstać może przy przystępie powietrza.

Ten całkowity lub częściowy rozkład niektórych tlenków, posłużył nam do otrzymywania tlenu. *Przykłady:* Tlenek czerwony rtęci, nadtlennik manganu.

§ 411. *Działanie światła.* Wiele tlenków użytych w farbiarstwie, zmienia się pod wpływem światła, albo przechodząc w nowy układ cząsteczkowy, albo tracąc całkowicie lub w części tlen, który albo się wydziela, albo pali węgiel i wodor materji organicznej. Spostrzeżono, że tlenki krystaliczne lepiej opierają się działaniu światła, niż proszkowate.

§ 412. *Działanie stosu.* Jeżeli weźmiemy tlenek dobrze przewodzący elektryczność, albo w razie przeciwnym, zmieszamy go z płynem dobrze przewodzącym i połączymy z dwoma biegunami stosu, rozkład następuje.

Potas i sod zmoczone rozkładają się silnym stosem; metal idzie do bieguna ujemnego, a tlen wydziela się przy biegunie dodatnym.

Wszystkie tlenki z wyjątkiem metalów drugiej klasy, rozkładają się stosem.

Jeżeli słaby prąd działa na roztwór alkaliczny tlenku ołowiu, to następuje rozkład, tlenek ołowiu i tlen rozłożonej wody zbierają się przy biegunie dodatnim i osadzają dwutlenek ołowiu na blasze miedzianej lub mosiężnej z tym biegunem połączonej. Tym sposobem na tych ciałach powstaje niezmiernie cienka powłoczka, która wedle prawa pierścieni barwnych przedstawia wszystkie barwy widma słonecznego.

§ 413. *Działanie tlenu.* Wszystkie tlenki w temperaturze zwyczajnej zdają się nie ulegać działaniu suchego tlenu;

pod wpływem wyższej temperatury, wiele tlenków może go pochłaniać i tworzyć związki, które są najstalszemi w tych warunkach. Jeżeli wprowadzimy wodę w zwyczajnej temperaturze, wtedy zjawisko się zmienia i wiele tlenków nabywa własności pochłaniania tlenu. Tak się dzieje z tlenkiem żelaza i manganu.

§ 414. *Działanie wodoru.* Gaz ten rozkłada tlenki pięciu klas ostatnich z wyjątkiem tlenku manganu, tlenku chromu i t. p. Tlenki pierwszej i drugiej klasy opierają się całkowicie. Nadtlenki metalów pierwszej klasy zamieniają się wpływem wodoru na tlenki: przyczem powstaje woda, która przy rozkładzie nadtlenu potasu, sodu i barytu, pozostaje w związku z tlenkiem, tworząc wodan nierozkładalny w najwyższych temperaturach. Przy rozkładzie nadtlenu wapnia powstała woda wydziela się, bo wodan tlenku wapnia rozkłada się pod wpływem ciepła.

Wodor bardzo łatwo rozkłada tlenek żelaza, temperatura 360 stopni już jest wystarczająca. Tlenek węgla również go w niewysokiej rozkłada temperaturze i wysoka temperatura pieców wysokich, nie tyle jest potrzebna do zredukowania tlenku, ile raczej do stopienia metalu a więc do oddzielenia go od obcych materyi, które w rudach żelaznych tlenkiem żelaza towarzyszą.

Rozkładając tlenek żelaza wodorem w najniższej jak można temperaturze, otrzymujemy bardzo rozdrobnione żelazo pod postacią czarnego proszku. W tym stanie, metal szybko pochłania tlen z powietrza i zagęszczając go w swych porach, rozgrzewa się do czerwoności. Żelazo więc tym sposobem otrzymane, nie może być użyte w sztukach; nazywają go *żelazem pyroforycznym*.

Miedź w proszku utlenia się z wydzieleniem ciepła i światła; podobne zjawisko spostrzegać się daje przy rozkładzie jej tlenku.

§ 415. *Działanie węgla.* Działanie węgla na tlenki podobne jest do działania wodoru; prócz tego, węgiel rozkłada tlenki manganu i chromu, potaż i sodę i t. p. i sprowadza je do stanu metalicznego.

Jeżeli rozkład tlenku dzieje się nie w wysokięj temperaturze, to się przytęm wydziela kwas węglany; jeżeli zaś rozkład wysokięj temperatury wymaga, to kwas węglany się rozkłada i otrzymujemy tlenek węgla. Tak tlenek potasu i sodu, niektóre tlenki trzecięj klasy, wydzielają prawie czysty tlenek węgla. W skutek trudnego rozkładu tlenku cynku węglem otrzymywaliśmy ten gaz w § 318.

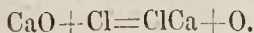
Tlenek żelaza i węgiel w niewysokięj temperaturze, dają wespółce tlenek węgla i kwas węglany. Tlenki ostatnich klass łatwo się rozkładają, nawet w niskich temperaturach. Działanie zresztą znacznie się zmienia wedle stanu skupienia węgla i tlenku. Jeżeli bierzemy naprzykład, tlenek czarny miedzi, otrzymany przy najniższęj możliwęj temperaturze i bardzo delikatną sadzę, to mieszanina przy cięmnej czerwoności rozżarza się, kwas węglany wydziela się obficie, a wreszcie otrzymujemy miedź metaliczną. Przeciwnie ten sam tlenek miedzi, poprzednio do żywęj czerwoności ogrzany, z proszkiem węgla drzewnego pomieszany, potrzeba godzinami całęmi ogrzewać, nim całkowity rozkład nastąpi. Tlenek miedzi z proszkiem dyamentu lub grafitu ogrzewany, nie rozkłada się wcale.

Wypadki te pozwalają wnioskować, że tlenek srebra z bardzo rozdrobnionym węglem rozkłada się bardzo gwałtownie, tak, że następuje gwałtowne rozrzucenie massy.

Działanie boru i krzemu na tlenki, powinno być podobne działaniu węgla.

Azot wcale na tlenki nie działa.

§ 416. *Działanie chloru.* Zjawiska tu są odwrotne. Tu ciało niemetaliczne łączy się z metalem, a nie z tlenem. — Chlor i suche tlenki dają chlorek, a tlen się wydziela. Tak się dzieje z wapnem, co równanie następujące wyraża:



Każdy litr chloru uwalnia  $\frac{1}{2}$  litra tlenu.

Tlenki zasadowe najłatwięj się rozkładają chlorem.

Tlenki drugięj klasy nie ulegają rozkładowi.

Jeżeli działamy chlorem na tlenek pierwszej klasy rozpuszczony w wodzie, to otrzymujemy mieszaninę chloranu i chlorku, jeżeli roztwór jest stężony; jeżeli zaś roztwór jest słaby, to chloran przez podchloron zastąpiony bywa.

Działanie bromu, jodu i cyanu jest zupełnie podobne do działania chloru.

§ 417. *Działanie siarki.* Podwójne tu zachodzi działanie, siarka bowiem łączy się współcześnie z obydwojma pierwiastkami tlenku.

Siarka ogrzewana z tlenkiem srebra w niskiej nawet temperaturze wybucha,

Siarka i tlenek rtęci tworzą nawet bardzo niebezpieczny wybuch, mianowicie jeżeli w znacznej je używamy ilości; tworzy się przytém kwas siarkawy i siarek rtęci, obadwa przy tej temperaturze w stanie gazu.

Z tlenkiem miedzi podobnież występuje zjawisko, tworzy się kwas siarkawy i siarek miedzi, ale masa tylko się rozżarza.

Przy szybkiem rozcieraniu siarki z tlenkiem ołowiu, mieszanina się zapala; tworzy się tu kwas siarkawy i siarek metaliczny.

Zjawiska takie mają miejsce aż do tlenków trzeciej klasy, z wyjątkiem tlenków pierwszej klasy. Tu już nie kwas siarkawy powstaje, ale kwas siarczanym łączy się z częścią tlenku; prócz tego, jak w poprzedzającym razie, powstaje zarazem siarek.

Z barytą następuje bardzo żywe rozżarczenie. Siarka nie działa na tlenki drugiej klasy, ani na niektóre czwartej.

Z faktów tu wymienionych wynika oczywiście, że przez działanie siarki na tlenki, pod wpływem ciepła, otrzymujemy:

1) Siarek i siarczan ze wszystkimi zasadami silnemi, mogącemi z kwasem siarczanym tworzyć sól nierozkładalną w wysokiej temperaturze;



2) Kwas siarkawy i siarek, jeżeli związki te są trwalsze od tlenków, z których pochodzą, albo jeżeli powinowactwo tlenu do siarki większe jest od powinowactwa do metalu;

3) Kwas siarkawy i metal wolny, skoro ten ostatni nie może się łączyć z siarką przy temperaturze, przy której odczyn następuje;

4) Siarka nakoniec wcale nie działa na tlenki drugiej klasy.

Pod wpływem wody siarka działa inaczej. Jeżeli gotujemy kwiat siarczany z roztworem potażu lub sody gryzącej, kwiat ten szybko się rozpuszcza, a w roztworze otrzymujemy wielosiarek i podsiarkon.

§ 418. *Działanie fosforu.* Podobne jest do działania siarki.

Jeżeli tlenek należy do metalu z ostatnich klas, to tworzy się kwas fosforny i fosforek, jeżeli ten ostatni może się oprzeć działaniu ciepła.

Z tlenkiem srebra następuje rozkład tak gwałtowny, że niema nawet potrzeby ogrzewać.

Z tlenkami klasy drugiej niema żadnego działania.

Z tlenkami klasy pierwszej i trzeciej następuje utworzenie fosforu i fosforanu.

Działania te są żywe, prawie zawsze z wydzieleniem ciepła i światła.

Jeżeli przepuszczamy parę fosforu przez barytę lub wapno bezwodne w poziomej szklanej rurce umieszczonej na rosście i ogrzanej do ciemnej czerwoności, to skoro tylko nastąpi zetknięcie pary fosforu z tlenkiem alkalicznym, objawia się najżywsze rozżarzenie. Po ostudzeniu rurki można się przekonać, że każdy kawałek biały wprowadzony do rurki, zamienił się w materię brunatną, wydającą silną woń fosforową, rozkładającą się natychmiast w zetknięciu z wodą, wydzielającą bulki fosforowodoru zapalającego się w powietrzu.

Jeżeli przy odczynie powyższym woda ma udział, to rzeczy inaczej się mają: Ponieważ fosforek alkaliczny w obecności wody istnieć nie może, otrzymamy tylko produkta



jego rozkładu; fosforan zaś zastąpiony przez podfosforon zostanie. Wyraża to równanie w § 145, które objaśnia zarazem powstanie gazowego fosforowodoru na wzajemnym na siebie działaniu fosforu i roztworów alkalicznych oparte.

Jeżeli starannie rozważymy poprzedzające wypadki, widzimy, że ile razy na suche i ogrzane tlenki alkaliczne działamy pierwiastkami utleniającymi się, jak siarka i fosfor. otrzymujemy zawsze kwasy w tlen najbogatsze, wprowadzając zaś do działania wodę, otrzymujemy przeciwnie związki najmniej utlenione.

§ 419. *Działanie metalów.* W wielu razach łatwo jest przewidzieć, w jaki sposób metale działać na tlenki będą. Stosownie do okoliczności następuje w tym razie:

- 1) Rozkład użytego tlenku i utlenienie metalu;
- 2) Utlenienie użytego metalu i utworzenie spiżu w skutek połączenia nadmiaru tego metalu z metalem zredukowanym;
- 3) Rozłożenie części użytego tlenku i utworzenie związku pomiędzy resztą tego tlenku a nowo powstałym tlenkiem;
- 4) Przemiana użytego tlenku w tlenek niższy, który pozostaje wolnym lub łączy się z utworzonym tlenkiem.

Potas rozłoży nadtlenki pierwszej klasy i tlenki z pięciu ostatnich klass. Metale drugiej klasy rozłożą tlenki pięciu klass następných. Metale piątej klasy rozłożą tlenki dwóch klass ostatnich, i tak następnie.

Siła odczynu zależy od stanu rozdrobnienia materji i trwałości użytego tlenku.

§ 420. *Działanie związków.* Jest bardzo rozmaite. Kwasy utworzone przez metaloidy lub metale łączą się z tlenkami zasadowymi a ztąd powstają sole.

Woda działa w rozliczny sposób. Z większą częścią tlenków łączy się i tworzy związki znane pod nazwą *wodanów*, których trwałość bardzo jest zmienna. Tak tlenki potasu, sodu, barytu, strontu, tworzą z wodą związki, których najwyższa temperatura pieców naszych nie niszczy, kiedy wodan utworzony przez tlenek miedzi rozkłada się w tempera-

turze wrzenia. Woda rozkłada wiele tlenków, a pomiędzy nimi kilka tlenków szczególnych, które w stanie tlenku zwykłego tworzą bardzo stałe wodany; do takich należą nadtlenki potasu i sodu. Nakoniec woda w niektórych okolicznościach może się rozkładać: taki przypadek ma miejsce z tlenkiem żelaza, manganu i cyny.

§ 421. *Otrzymywanie.* Dla otrzymania tlenków mamy bardzo rozmaite sposoby. Najłatwiejszy polega na ogrzewaniu metalu w tlenie, lub w powietrzu; ale ponieważ wiele metalów w stanie wolnym jest bardzo rzadkich, dlatego sposób ten otrzymywania musi być niezbędnie bardzo ograniczony.

Najprostszy i najtańszy sposób polega na wypaleniu soli tego metalu, którego tlenek otrzymać chcemy. Węglany i azotany nadają się bardzo do tego sposobu, bo i jedne i drugie łatwo się rozkładają w temperaturze zwykle nie zbyt wysokiej. W niektórych razach używa się siarczanów; wybiera się sól najtańszą, jeśli tylko sól ta rozkładając się daje tlenek czysty.

Zresztą mówiąc o każdym metalu w szczególności, opiszemy szczegółowo sposoby używane przy otrzymywaniu rozmaitych tlenków, jakie metal ten tworzyć może.

#### SIARKI METALICZNE.

§ 422. Siarka z metalami tworzy związki najpodobniejsze do właściwych tlenków. Związek, który w największej liczbie przypadków bezpośrednio następuje, rzadko w zwyczajnej zachodzi temperaturze; jeżeli jednak temperaturę podniesiemy do stopnia potrzebnego do stopienia metalu lub zamienienia siarki w parę, to związek bardzo następuje szybko, przyczém najczęściej znaczne wywiązanie ciepła i światła ma miejsce.

Siarka i potas ogrzewane w zakrzywionym dzwonku, napełnionym azotem, w chwili związku wydzielają bardzo żywe światło.

Jeżeli ogrzewamy opiłki miedziane z siarką, w ilości 60 części miedzi na 30 części kwiatu siarczanego, to masa cała sama się rozżarza jak skoro temperatura przejdzie stopień topliwości siarki i otrzymamy masę szaro-niebieskawą, która jest siarkiem miedzi. Srebro, żelazo, ołów i t. p. tak samo się zachowują i tworzą zjawiska zupełnie podobne.

Doświadczenie to z rtęcią jest nawet niebezpieczne; używszy bowiem nieco większe ilości metalu i siarki, związek tak gwałtownie następuje, że część siarku rtęci wyrzucaną bywa z tygielka.

Pałeczka siarki położona na żelaznej blasze do czerwoności rozpalonej, robi w niej dziurę w skutek utworzenia bardzo topliwego siarku żelaza.

Niektóre metale opierają się działaniu siarki, do tych należy złoto i platyna. Cynk opiera się mu podobnie, co dziwnym zdawać się może pomnąc na niskie miejsce, jakie cynk w klasyfikacyi metalów zajmuje; wszelako, jeżeli w kolbie glinianej ogrzewamy cynk z siarką, to siarka przechodzi w parze do odbieralnika, a w kolbie pozostaje czysty cynk metaliczny.

§ 423. Powinowactwo metalów do siarki bardzo jest rozmaite. Doświadczenie okazało, że z pospolitszych metalów pięciu ostatnich klas, następujące co do powinowactwa swego do siarki w takim idą porządku:

Miedź,	Ołów,
Żelazo,	Srebro,
Cyna,	Antymon.
Cynk,	

Dziwnym się zdaje według tego cośmy wyżej powiedzieli, że cynk czwarte zajmuje miejsce, poprzedni jednak szereg jedną tylko rzecz wskazuje, a mianowicie, że siarek jednego z tych metalów, ogrzewany z metalem przodkującym w szeregu, odstępuje mu swój siarki, a sam wolny pozostaje. W przyrodzie obficie znajdujemy siarek ołowiu; siarek ten ogrzewany z żelazem, wydziela z siebie ołów; tym spo-

sobem więc otrzymać można ołów metaliczny z jego siarku. To samo się dzieje z siarkami rtęci i antymonu, które w temperaturze czerwonej rozkładają się jak najłatwiej żelazem.

§ 424. Powiedzieliśmy wyżej, że w zwyczajnej temperaturze siarka i metale nie łączą się z sobą, jeżeli są suche, ale jeżeli woda pośredniczy, wtedy w pewnych razach, związek bardzo łatwo następuje:

I tak kwiat siarczany zmieszany z opiłkami żelaznymi nie łączy się z nimi, jeżeli obadwa ciała całkowicie są suche i mieszanina taka bez zmiany nieograniczenie przechowywana być może; ale jeżeli dodamy nieco wody, to związek stopniowo z wywiązaniem ciepła następuje. Wypadek ten w następujący się otrzymuje sposób: Weźmy 2 części opiłków żelaznych i 1 część kwiatu siarczanego, zaróbmy je na miękkie ciasto z letnią wodą i włóżmy do kolbki o dnie płaskim, którą połączmy z rurką zakrzywioną, w rtęć lub wodę zanurzoną. Mieszanina pozostawiona w miejscu słabo ogrzanem wkrótce wydziela obficie z siebie parę wodną, a w kolbce pozostaje masa czarna, która jest wodnym siarkiem żelaza. Léméri, który zjawisko to odkrył, w ten sposób tłumażył powstawanie wulkanów, ztąd nazwa *wulkanu Lémerego*, nadawana siarkowi żelaza w ten sposób przygotowanemu.

Opiłki miedziane zmieszane z kwiatem siarczanym podobnie dają wypadki, jeżeli do nich nieco wody dodamy.

Kraty żelazne spojone siarką wkrótce zgryzione zostają z powodu utworzonego siarku żelaza, który w zetknięciu z powietrzem powolnie w siarcean przechodzi.

Z tem wszystkiem wiele metalów opiera się wpływowi suchej lub wilgotnej siarki w zwyczajnej temperaturze.

§ 425. Większa część siarków jest zabarwiona, niektóre nawet bardzo świetne przedstawiają barwy, jak np. siarek rtęci, cyny i t. p. Czasami składają się one z miękkich i giętkich łuszek, jak dwusiarek cyny; najczęściej wszelako są kruche; to nam objaśnia, dlaczego żelazo, miedź,



platyna i w ogóle metale zawierające siarkę, tracą znacznie na swój kowalności.

Jednosiarcki pięciu klas pierwszych nierozkładają się ciepłem; są one lotne i w ogóle lotniejsze, niż ich metale. Jeżeli metal jest lotny w temperaturze wysokiej, to siarek jeszcze wyższej będzie wymagał temperatury. Tęj prawdopodobnie właściwości siarków przypisać należy powstanie żył metalicznych.

Niektóre siarki są lotne niżej czerwoności, jak siarek rtęci i siarek arsenu.

Jeżeli przepuścimy parę siarku rtęci przez rurę porcelanową rozpaloną do czerwoności, to nastąpi wybuch wynikiły z rozkładu tego związku na siarkę i rtęć, które przy tej temperaturze znaczną prężność posiadają.

Dwusiarek cyny, ogrzany do czerwoności, traci połowę swój siarki i przechodzi w siarek. Dwusiarek żelaza, zwany *pirytem żelaznym* traci również w tym razie część swojej siarki; wypadkiem tego działania jest siarek żelaza magnetyczny, odpowiadający składem swoim tlenkowi żelaza magnetycznemu. Tego sposobu używano niegdyś we Francyi dla otrzymania siarki z siarku żelaza.

§ 426. Niektóre z siarków różnią się postacią i barwą wedle sposobu przygotowania; tak rodzimy siarek antymonu jest szary, siarek zaś sztucznie przygotowany z tlenku antymonu działaniem siarkowodoru jest czerwony. Toż samo ma miejsce z siarkiem rtęci, który otrzymywany przez strącenie jest czarny, otrzymany zaś drogą suchą, ma barwę czerwono-fioletową. Są to zjawiska dwukszałtności.

Wszystkie siarki pierwszej klasy są rozpuszczalne w wodzie; jeżeli metal połączony jest z siarką w stosunku jednego równoważnika na jeden, to roztwory są bezbarwne; przeciwnie barwa ich bywa zmienna od żółto-czerwonawej do czerwono-brunatnej, jeżeli metal połączony jest z większą ilością siarki.

*Jednosiarckami* nazywają bazbarwne siarki pierwszej klasy, a *wielosiarckami* siarki barwne, niezależnie od ilości siarki, jaką w sobie zawierają.



Wszystkie siarki alkaliczne są bez wyjątku trujące; ich woń przypomina woń jaj zgniłych; smak mają gryzący, a roztwory ich po odparowaniu pozostawiają niezmienione siarki. Krystalizują z największą łatwością, mianowicie siarek wapnia i barytu.

Siarki drugiej klasy rozkładają wodę: przy czém tworzy się siarkowodor, a w osadzie pozostaje tlenek.

Siarki trzeciej klasy bywają siarkami wodnemi; te ostatnie ogrzewane, rozkładają wodę i tworzą tlenki i siarkowodor. Co się tycze całkowicie nierozpuszczalnych siarków czterech klas ostatnich, to te nieulegają żadnej od wody zmianie, ani na zimno, ani na gorąco.

§ 427. Mało dotąd zbadano wzajemne na siebie działanie siarków i pierwiastków.

Wiemy, że niektóre siarki rozkładają się wodorem; przy tém tworzy się siarkowodor, który się wydziela, a metal pozostaje czysty. Podobnież na niektóre siarki działa węgiel i tworzy siarek węglany.

Dotąd nie zbadano działania boru, krzemu i fosforu. Azot wcale na siarki nie działa.

Co innego zachodzi przy chlorze, bromie i jodzie. Wszystkie bez wyjątku siarki rozkładają się chlorem i zamieniają na chlorki. Ciało to działa na nie z mniejszą lub większą łatwością; na siarki zasadowe bardzo trudno i po skończonym działaniu otrzymujemy zawsze chlorki proste; przeciwnie siarki kwaśne i siarki solne bardzo łatwo ulegają rozkładowi pod wpływem chloru, nawet na zimno. Dlatego to rozkład siarków podwójnych tak łatwo się skutecznia za pomocą chloru gazowego.

Brom i jod działają podobnie. Ze wszystkich jednak pierwiastków, najlepiej zbadaném i najważniejszém jest działanie tlenu.

§ 428. W wysokiéj temperaturze suchy tlen rozkłada wszystkie siarki; tworzy jednak przytém bardzo rozliczne produkta, a to wedle przyrody użytego siarku.

Jeżeli siarek rtęci naprzykład ogrzewamy w powietrzu, to utworzy się kwas siarkawy i rtęć metaliczna, bo metal

ten nie może się łączyć z tlenem przy temperaturze w jakiej powyższy odczyn ma miejsce. Dlatego w hutnictwie metal ten z siarku jego otrzymują przez proste prażenie. Siarek srebra tak samo się zachowuje.

Siarek antymonu w tych samych okolicznościach, da kwas siarkawy i tlenek antymonu, bo antymon w tej temperaturze łączy się z tlenem i tworzy bardzo trwały związek.

Przeciwnie siarek barytu ogrzewany w zetknięciu z powietrzem, przechodzi w siarczan baryty; inne siarki tejsze samej klasy dają podobnyż wypadek.

Wszystkie te zjawiska łatwe do zbadania, kiedy tlen działa w wyższej temperaturze, zmieniają się całkowicie, jeżeli siarek pozostaje w zetknięciu z wilgotnym powietrzem przy zwyczajnej temperaturze. Tak siarek żelaza pozostawiony w wilgotnym powietrzu, szybko przechodzi w siarczan tlenku żelaza; jeżeli zaś jest w bardzo drobnym proszku, to wtedy temperatura jego się podwyższa, kwas siarkawy się wydziela a w reszcie pozostaje tlenek żelaza.

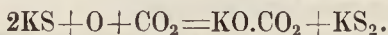
Zjawiska te objaśniają nam samowolne pożary kopalń węglowych, węgiel bowiem kamienny zawiera przy sobie zawsze powną ilość dwusiarku żelaza, który często jest w masie jego rozsiany pod postacią drobnych blaszek.

Siarki pierwszej klasy bardzo drobno sproszkowane, zapalają się w zetknięciu z powietrzem. Tak się dzieje z jednosiarkiem potasu, otrzymywanym następującym sposobem. W kolbce porcelanowej, opatrzonej rurką barometryczną zanurzoną w rtęci, ogrzewa się do wiśniowej czerwoności mieszaninę 9 części suchego, bardzo mało sproszkowanego siarczanu potażu z 5 częściami sadzy. Robotę potrzeba bardzo wolno odbywać, a skoro wydzielanie gazów ustało, kolbka się studzi. Rtęć szybko w rurkę barometryczną wstępuje, a tym sposobem ostudzenie odbywa się bez przystępu powietrza. Tak przygotowany siarek jest bardzo palny i sypany w powietrze zapala się, tworząc świetne iskierki. Z powodu tej to własności nazwano go *pyroforem*.

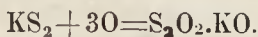
Według Gay-Lussac'a, zapalność pyroforu pochodzi od nadzwyczajnego rozdrobnienia siarku potasu.

Siarki metalów należących do pierwszej klasy pochłaniają tlen z bardzo wielką łatwością jeżeli są w roztworach; z własności tej skorzystał Scheele przy rozbiórce atmosferycznego powietrza. W rzeczy samej, siarek amonu (siarkowodan amonii) kłuty we flasce z niewielką ilością wody, szybko tlen pochłania, a azot wydziela.

Bezbarwny roztwór jednosiaraku potasu pozostawiony w powietrzu, pochłania tlen i rozkłada się całkowicie, tworzy się wtedy wielosiarek potasu i płyn barwi się na żółto,



Działanie to jednak jest tylko cząstkowe; wkrótce ono ustaje, tlen łączy się współcześnie z potasem i siarką, otrzymujemy podsiarcon potażu pomieszany z węglanem potażu i płyn bezbarwnym pozostaje. Wyraża to następujące równanie:



Wiele siarków rozkłada się metalami, tak np. siarki antymonu i ołowiu rozkładają się w obecności żelaza.

Ze sposobu tego korzystać można przy dobywaniu niektórych metalów z ich rodzimych siarków.

§ 429. Siarki podobnie jak tlenki, podzielić można na pięć klas:

*Siarki zasadowe,*  
*Siarki kwasowe,*  
*Siarki obojętne,*  
*Siarki solne,*  
*Siarki szczególne.*

Jednosiaruki metalów klasy pierwszej i trzeciej są głównie zasadowe.

Siarki kwasowe nie działają na wodę; w zetknięciu z siarkiem zasadowym rozpuszczalnym, natychmiast się rozpuszczają. Siarek antymonu w zetknięciu z siarkiem potasu daje związek znany pod nazwą *siarko-antymonianu siarku potasu*.

Niektóre siarki trzeciej i czwartej klasy grają raz rolę siarków kwasowych, kiedyindziej znowu siarków zasadowych.

Siarki szczególne otrzymać można dolewając roztworu wielosiarku potasu do roztworu soli metalu z klas ostatnich. Otrzymany osad może być rozmaitej barwy, stosownie do tego czy siarek potasu mniej lub więcej siarki zawiera.

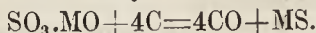
Siarki alkaliczne łączą się z siarkowodorem i tworzą związki rozpuszczalne i krystaliczne, znane pod nazwą *siarkowodanów siarków*.

Siarki więc metalów pierwszej klasy tworzą trzy oddzielne grupy, a mianowicie:

*Jednosiarki,  
Wielosiarki,  
Siarkowodany siarków.*

§ 430. Dwóch sposobów używać można dla otrzymania jednosiarek. Pierwszy polega na rozkładzie siarczanów węglem; drugi na rozkładzie tlenków siarkowodorem.

W pierwszym razie mamy:



Ponieważ węgiel po spaleniu pozostawia popiół, zawierający krzemionkę, tworzy się więc tu krzemian nierozkładalny węglem, tak że jednosiarek zmieszany jest zawsze z wielosiarkiem, co mu zawsze barwę żółtą nadaje. Zastąpienie węgla wodorem daje daleko czystsze produkta.

Dla otrzymania czystego jednosiareku drugim sposobem, tak postępujemy. Przypuśćmy, że chodzi o otrzymanie jednosiareku potasu; bierzemy pewną wagę P potażu i rozpuszczamy go w niewielkiej ilości wody, następnie roztwór ten dzielimy na dwie równe części. Jedną z nich nasycamy do nadmiaru siarkowodorem i tworzymy tym sposobem siarkowodan potasu



Produkt ten mieszamy teraz z drugą częścią alkalicznego roztworu i otrzymujemy jednosiarek czysty, który przez odparowanie w kryształach mieć można.



W rzeczy samej:



Wielosiarki otrzymują się albo topiąc nadmiar siarki z alkali gryzącem lub węglanem, albo nawet gotując tlenek rozpuszczalny z nadmiarem siarki. W pierwszym razie tworzy się siarczan i wielosiarek; w drugim, wielosiarek i podsiarkon.

§ 431. Siarkowodany siarków są w ten sposób złożone, że siarkowodor i siarki je składające zawierają taką samą ilość siarki; wyrażają się więc wzorem ogólnym



Wszystkie te związki odpowiadające wodom alkaliów i przedstawiające zupełnie podobne odczyny, mają woń i smak bardzo wyraźny jak zgniłych; czyste są bezbarwne.

Wszystkie są rozpuszczalne w wodzie; siarkowodany siarku potasu, sodu, litynu, strontu i barytu mogą istnieć w stanie stałym i w postaci krystalicznej; wapnia zaś i magnezu istnieją tylko w roztworach.

Ogrzewane w zamkniętych naczyniach do czerwoności, siarkowodany siarku potasu i sodu opierają się; siarkowodany barytu i strontu wydzielają swój siarkowodor. Co zaś do siarkowodanów siarków wapnia i magnezu, to te wydzielają go nawet przed zawrzeniem.

W powietrzu roztwory ich rozkładają się tworząc naprzód wodę i dwusiarek barwny, następnie podsiarkon bezbarwny.

Chlor, brom i jod je rozkładają.

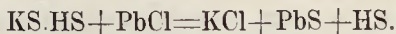
Siarka przy pomocy ciepła wypędza siarkowodor i tworzy wielosiarki.

Siarki kwaśne rozkładają roztwory siarkowodanów siarków, wypędzają siarkowodor i tworzą siarki podwójne.

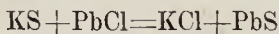
Związki te otrzymują się czyste, jak to widzieliśmy poprzednio, przepuszczając nadmiar siarkowodoru przez zasady rozpuszczone lub zawieszony w wodzie, chroniąc starannie siarkowodan od zetknięcia z powietrzem.



§ 432. Jak teraz odróżnić siarek od siarkowodanu? Następującym sposobem: Jeżeli do siarkowodanu siarku potasu dodamy chlorku ołowiu, to strąca się czarny, nierozpuszczalny siarek ołowiu i siarkowodor się wydziela. W rzeźczy saméj:



Jeżeli przeciwnie weźmiemy jednosiarek, to siarkowodor się nie wywiązuje, albowiem wtedy mamy tylko:



Wielosiarki z swéj strony, odznaczają się tém od poprzedzających związków, że za dodaniem do nich kwasu, oprócz wydzielenia siarkowodoru, otrzymujemy osad siarki.

## SELENKI I TELLURKI.

§ 433. Selen i tellur łącząc się z metalami tworzą związki zupełnie podobne do siarków ze względu własności i składu.

Selenki w ogóle mają pozór metaliczny. Zwykle są topliwsze, aniżeli ich metale.

Tlen przy pomocy ciepła rozkłada selenki i wydziela selen pod postacią kwasu selenawego, chyba że tlenek usiłujący się utworzyć jest silną zasadą, wtedy bowiem tworzy się selenian.

Na zimno, selenki rozpuszczalne rozkładają się w zetknięciu z tlenem lub powietrzem, i selen pozostaje. Selen może się łączyć z niektórymi jednoselenkami i tworzyć wieloselenki.

Chlor, brom i jod wypędzają selen z jego związków z metalami i łączą się wspólnie z metalem i selenem.

Wszystkie selenki alkaliczne są rozpuszczalne, inne są w ogóle nierozpuszczalne.

Selenki otrzymać można:

- 1) Przez związek bezpośredni selenu z metalami;
- 2) Przez działanie selenowodoru na kwasy lub sole;
- 3) Przez rozkład podwójny.

Co się tellurków tycze, to związki te są jeszcze za mało znane, abyśmy w szczególności o nich wchodzić mieli.

### CHLORKI METALICZNE.

§ 134. Działanie chloru na metale silniejsze jest niż działanie tlenu. Chlor działa na wszystkie metale bez wyjątku, nawet na zimno, przy czem w większej liczbie przypadków następuje wywiązanie ciepła i światła. Jeżeli naprzykład, do flaszki z suchym chlorem wstawimy małą miseczkę z kulką potasu, to metal się zapala i niknie tworząc chlorek potasu. Antymon w proszku sypany do chloru, płonie w nim żywo i każde ziarnko antymonowego proszku daje bardzo świetną iskierkę.

Metale nie zapalające się na zimno w chlorze, płoną w nim, jeżeli temperatura będzie stosownie podwyższoną; w tym przypadku jest naprzykład rtęć. W każdym razie, czy działanie szybko czy powolnie zachodzi, tworzy się chlorek odpowiedni.

Ponieważ wszystkie chlorki są topliwe lub lotne, skoro więc raz tworzyć się zaczną, nic nie przeszkadza dalszemu ich powstawaniu; metal więc całkowicie w chlorek zmienić się może, skoro tylko dostateczną będzie miał ilość gazu do łączenia.

Własność ta chlorków dostatecznie objaśnia różnice, jakie spostrzegamy między chlorem i tlenem pod względem zachowania się ich z metalami; tlen bowiem w wielu razach tworzy związki trwałe, tworzące powłoczkę na powierzchni metalu, chroniącą go od dalszego wpływu tlenu.

§ 435. Dostyc trudno jest ściśle oznaczyć powinowactwo rozmaitych metalów do chloru; z tem wszystkiem, używając podobnych metalów jakich używaliśmy do oznaczenia stopnia powinowactwa metalów do tlenu, dochodzimy do pewnych wypadków.

W ten sposób znajdujemy, że:

- |  |   |
|--|---|
| Metale pierwszej klasy.                    | } Rozkładają na zimno kwas chlorowodor-ny, a ich tlenki całkowicie rozkładają się chlorem przy podwyższonej temperaturze.     |
| Metale drugiej klasy z wyjąt-kiem magnezu. | } Rozkładają na zimno kwas chlorowodor-ny, a tlenki ich nie rozkładają się chlorem w żadnej temperaturze.                     |
| Metale trzeciej klasy.                     | } Rozkładają suchy kwas chlorowodor-ny tylko w dość wysokiej temperaturze.  |
| Metale czwartej, piątej i szóstej klasy.   | } Rozkładają kwas chlorowodor-ny tylko z pomocą tlenu i wody, a chlorki ich nie rozkładają się ciepłem.                       |
| Metale ostatniej klasy.                    | } Nie rozkładają kwasu chlorowodor-nego w żadnej okoliczności, chlorki ich rozkładają się ciepłem z wyjątkiem chlorku srebra. |

§ 436. Chlorki podzielić można na cztery klasy zupełnie różne, a mianowicie:

*Chlorki zasadowe.*

*Chlorki kwasowe,*

*Chlorki obojętne,*

*Chlorki solne.*

Pomiędzy chlorkami nieznamy dotąd takich, któreby odpowiadały tlenkom szczególnym.

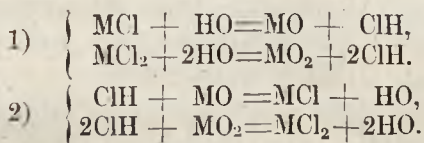
§ 437. Każdy chlorek metaliczny odpowiada zawsze tlenkowi metalicznemu, w którymby pewna liczba równoważników tlenu zastąpiona była równą liczbą równoważników chloru.

Widzieliśmy wyżej, że przepuszczając strumień suchego chloru przez wapno niegaszone ogrzane do czerwoności, wypędzamy wszystek tlen z niego i że potrzeba użyć 2 objętości chloru do zastąpienia 1 objętości tlenu, albo na wagę 35<sup>gr</sup>,5 chloru dla zastąpienia 8 grammów tlenu.

Ztąd wynika, że jeżeli pewien chlorek może całkowicie rozkładać wodę, to musi koniecznie rozłożyć tyle jej równoważników, ile równoważników chloru posiada i utworzyć tlenek, zawierający wszystek tlen rozłożonej wody.

Jeżeli przeciwnie działamy na tlenek kwasem chlorowodnym, to się zawsze tworzy tyle równoważników wody, ile tlenek równoważników tlenu zawiera i najzwyczajniej powstaje chlorek odpowiadający ściśle tlenkowi; w przeciwnym razie, chlor się wydziela.

Dwa te działania wyrazić można następującymi wzorami:



W razie, jeżeli tlenek nie może utworzyć odpowiedniego chlorku, jak to ma miejsce z dwutlenkiem manganu, chlor się wydziela. Szczególnego tego wypadku użyliśmy w § 207 dla otrzymania chloru.

§ 438. Chlorki przy zwyczajnej temperaturze są prawie zawsze stałemi; wszelako niektóre są ciekłe, a między temi ostatniemi są nawet bardzo lotne.

Wszystkie chlorki, ciekłe nawet, są gęstsze od wody. Wszystkie stałe chlorki nie mają woni, ciekłe jednak wydzielają parę z wonią mocną i przenikliwą.

Smak chlorków jest rozmaity; jeden chlorek srebra z powodu swój nierozpuszczalności żadnego niema smaku.

Wszystkie chlorki są topliwe w mniej lub więcej wysokiej temperaturze. Prawie wszystkie są lotne; najmniej lotne dają wyraźne ślady przelatniania w strumieniu gazowym.



Jeżeli metal tworzy kilka związków z chlorem, to zawsze związek w chlor najbogatszy, jest zarazem najlotniejszy.— Wszystkie niezmiennie są w ogniu, wyjąwszy ostatniej klasy, prócz chlorku srebra. Niektóre nadchlorki w tych okolicznościach tracą część swego chloru i przechodzą w niższy stopień uchlorynienia.

Gorąco nadto sprowadza w chlorkach zjawisko bardzo ciekawe dwukszałtności: w takim przypadku jest chlorek kobaltu, który czerwony na zimno, przybiera bardzo ciemną, niebieską barwę, jeżeli nieco ogrzany zostanie. W tym razie, chlorek nie traci, ani zyskuje, zmienia się tylko w skutek innego ułożenia atomów, bo dosyć go jest tylko pozostawić przez czas pewien w zwyczajnej temperaturze, a materya niebieska przechodzi powoli w czerwoną. Doświadczenie to wykonać można, wkładając kilka kryształków czerwonego chlorku do rurki, zatapiając ją nad lampą i ogrzewając w wodnej wrzącej kąpiel: chlorek czerwony przybiera wkrótce bardzo mocną niebieską barwę, którą stopniowo traci w miarę stygnięcia.

Własność ta chlorku kobaltu używaną dawniej była do otrzymywania z niego atramentu sympatycznego, pismo bowiem jego roztworem nakreślone, lekko różowe, po wyschnięciu staje się niewidzialne, dopiero za ogrzaniem wychodzi niebiesko.

§ 439. Elektryczność rozkłada wszystkie chlorki: chlor zbiera się przy biegunie dodatnim a metal przy ujemnym.

P. Bunsen, korzystając z téj własności, otrzymał metale drugiej klasy, której tlenki są tak trwałe.

§ 440. Światło działa na niektóre chlorki klas ostatnich, a mianowicie na chlorek srebra, któremu nadaje naprzód barwę fioletową, a następnie bardzo ciemną fioletowo-czarną. Z téj własności korzystają dla otrzymania papieru fotograficznego, który umieszczony w ognisku ciemni optycznej, daje odwrotny obraz przedmiotów. Za pomocą tego obrazu otrzymuje się obraz prosty, kładąc pierwszy na podobnie przyrządzony papier i wystawiając go na działanie promieni słonecznych. Miejsca czarne pochłaniają światło, miej-

sca białe przepuszczają, tak, że obraz odwrotny, otrzymany w ciemni optycznej rysuje się prosto. Pozostaje tylko zanurzyć papier w płynach mogących zabrać nierozłożony chlorek srebra, jakimi są wodny roztwór amoniaku lub podsiarkonu sody, a otrzyma się obraz trwały i niezmienny. Obszerniejsze szczegóły o tych zjawiskach podamy przy solach srebra.

§ 441. Wiele ciał działa na chlorki, albo zabierając im chlor, albo zabierając metal, albo łącząc się współcześnie z jednym i drugim, lub nakoniec łącząc się z chlorkami bez żadnej ich zmiany.

Zbadamy tu szczegółowo działanie na chlorki pierwiastków i ciał złożonych w ten sposób, żeby nam już bardzo mało pozostawało do powiedzenia o bromkach, jodkach i fluorkach, w których z małym wyjątkiem zjawiska zostają też same.

§ 442. *Działanie metaloidów.* Węgiel, azot, bor i krzem nie działają na chlorki. Dwa ostatnie pierwiastki działają tylko wtedy, kiedy chlorki rozkładalne są wysoką temperaturą.

Wodor rozkłada chlorki w mniej lub więcej wysokiej temperaturze z wyjątkiem chlorków pierwszej i drugiej klasy. Tworzy się przy tem kwas chlorowodorny, a metal uwalnia. Własność ta używa się korzystnie przy otrzymywaniu niektórych metalów w stanie bardzo czystym, jak na przykład, miedzi i żelaza.

Tlen na chlorki nie wywiera działania, któreby się uogólnić dało.

Ponieważ chlor zabiera metale bromkom i jodkom, wnioskować ztąd można, że brom i jod nie mogą rozkładać chlorków, chyba w szczególnych wypadkach, jak naprzykład wtedy, kiedy chlorek przechodząc w wyższy stopień uchlorzenia, ustępuje metalu swego bromowi lub jodowi.

Siarka, selen, fosfor i arsen nie wywierają żadnego działania na chlorki dwóch klas pierwszych. Przy innych chlorkach rozkład podwójny. Czasami nie potrzeba nawet tego podwójnego powinowactwa. Tak fosfor i arsen mogą rozło-

żyć chlorek rtęci, wypędzić metal i utworzyć chlorek fosforu i arsenu. Dowodzi to, że rtęć, fosfor i arsen, mają prawie równą dążność do łączenia się z chlorem, a odczyn następuje tylko na zasadzie największej lotności produktów, jakie powstać mają. Z węglem i parą wodną następuje rozkład w skutek uwolnionego wodoru. Tak działając parą wodną na mieszaninę chlorku srebra i proszku węgla, otrzymujemy kwas chlorowodorny i srebro metaliczne w skutek rozkładu wody.

Metale wywierają bardzo wyraźne wpływy.

Metale pierwszej klasy rozkładają chlorki class następnych. Tej własności używa się przy otrzymywaniu metali ziemnych. Wiele lotnych chlorków czwartej klasy otrzymać można rozkładając dwuchlorek rtęci metalami tejże klasy, dwuchlorek ten rozkładającymi. Używają również działania rtęci na chlorek srebra przy otrzymywaniu tego metalu z rud nowego świata.

§ 443. *Działanie związków.* Ciała złożone w zetknięciu z chlorkami, przedstawiają bardzo rozmaite zjawiska, dające się przewidzieć w wielkiej liczbie przypadków, jeżeli zwrócimy uwagę na dążność, jaką elementa chlorku do łączenia się z elementami ciała złożonego mieć mogą.

*Działanie wody.* Zjawiska wynikające z zetknięcia się chlorków z wodą dadzą się streścić w sposób następujący:

- 1) Jedne są nierozpuszczalne w wodzie . . . . . { Podchlorek rtęci, podchlorek miedzi, chlorek srebra.
- 2) Rozkładalne na zimno . . . . . { Chlorek bizmutu, antymonu i t. p.
- 3) Rozkładalne na gorąco . . . . . { Chlorek magnezu, glinu, żelaza.

4) Nie rozkładalne ani na zimno ani na gorąco .

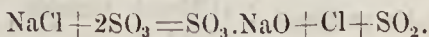
Chlorek potasu, sodu, barytu.  
Chlorek złota do tego należy oddziały, bo jeżeli do roztworu jego wodnego dodamy eteru, to eter zabiera chlorek złota, a po odparowaniu pozostawia go bez zmiany.

5) Rozkładalne pośrednio .

Chlorek cyny z chlorkiem antymonu zmieszany rozkłada wodę.

Z wyjątkiem chlorku antymonu i bizmutu, które jawnie wodę rozkładają, co do innych chlorków zachodzi kwestya, czy należy, jak to niektórzy chemicy czynią, wszystkie chlorki uważać za ciała rozpuszczające się po prostu w wodzie, czy też podzielić je na dwa szeregi. W pierwszym, mieściły by się chlorki, które, jak na przykład chlorek potasu i sodu rozpuszczają się w wodzie nie rozkładając jej, w drugim zaś te chlorki, które rozkładając wodę tworzą z nią tlenek i chlorowodor, a następnie sole. Dotychczas nie posiadamy jeszcze dostatecznych danych do stanowczego rozstrzygnięcia tej kwestyi.

§ 444. *Działanie kwasów.* Jeżeli przepuszczamy parę bezwodnego kwasu siarczanego przez sproszkowany chlorek potasu lub sodu, to następuje na zimno związek ich bezpośredni; na gorąco, pomiędzy temi ciałami odbywa się wzajemny rozkład, tworzą się siarczany, a wydziela się mieszanina chloru i kwasu siarkawego. Działanie wyrazić można następującym równaniem :



Kwas siarczany wodny rozkłada chlorki, tworząc siarczan i wydzielając chlorowodor. Na tej zasadzie opiera się przygotowanie tego gazu, § 230.

Kwas chlorowodorny może się łączyć z niektórymi chlorkami i dawać związki nazywane *chlorowodanami chlorków*.



Kwas azotny zamienia chlorki na azotany, wydzielając chlor i kwas azotawy; na chlorek srebra nie działa.

Przy ogrzewaniu kwasu bornego lub krzemnego bezwodnych z suchym chlorkiem potasu lub sodu, żaden rozkład nie następuje; ale jeżeli wprowadzimy parę wodną, to ciała te działają na siebie, tworzy się kwas chlorowodorny i boran albo krzemian potażu lub sody. Z własności téj korzystają w sztukach przy polewaniu zwyczajnych wyrobów garncarskich. W rzeczy saméj, jeżeli do pieca w którym wypalają się naczynia gliniane, wrzucimy zwilgoconej soli kuchennej, to wkrótce para chlorku i wody stykać się będzie z gliną i krzemionką, zasadami gliny; nastąpi więc koniecznie działanie chemiczne pomiędzy elementami tych związków i powierzchnia naczyń pokryje się polewą będącą krzemianem glinki i sody, niszczącą dziurkowatość naczynia.

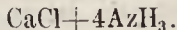
Siarkowodor bywa pochłaniany przez niektóre chlorki bezwodne, z którymi tworzy oznaczone związki. Takimi chlorkami są: chlorek glinu, dwuchlorki cyny, tytanu i t. p. Na chlorki rozpuszczone, siarkowodor działa jak na sole.

§ 445. *Działanie zasad.* Zasady tlenowe zachowują się z chlorkami zupełnie tak samo, jak z solami.

Suchy amoniak łączy się z wielką ilością bezwodnych chlorków.

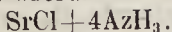
Chlorek wapnia pochłania go bardzo szybko.

Sto części na wagę tego chlorku pochłaniają 119 części amoniaku, co prowadzi do wzoru



Tém się objaśnia, dla czego nie można używać bezwodnego chlorku wapnia do suszenia amoniaku, a następnie, jak ważną jest rzeczą użycie nadmiaru wapna przy otrzymywaniu gazu tego z salmiaku.

Chlorek strontu zachowuje się tak samo, jak chlorek wapnia; 100 części chlorku tego pochłaniają 86,7 części amoniaku. Prowadzi to do wzoru:

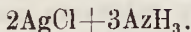


podobnego do poprzedzającego.

Chlorki niklu, miedzi i kobaltu bezwodne pochłaniają również amoniak. Podobnie chlorek glinu, żelaza, cyny, tytanu, antymonu i t. p.

Chlorek srebra chciwie pochłania amoniak, jeżeli jest w postaci proszku i nie stopiony.

Sto części tego chlorku pochłaniają 17,9 części amoniaku. Co odpowiada wzorowi:



Związek ten ogrzany wyżej 40 stopni wydziela z siebie wszystek amoniak. P. Faraday użył tego związku, jakśmy to widzieli w § 112, dla skroplenia amoniaku.

Niektóre chlorki bezwodne mogą również pochłaniać gazowy fosforowodor, który własnościami swemi i składem odpowiada zupełnie amoniakowi. Są to głównie: chlorek glinu, tytanu i cyny.

Chlorki łatwo się z sobą łączą i tworzą chlorki podwójne, z których jeden zastępuje kwas, a drugi zasadę.

*Przykłady:* chlorek złota, platyny, rtęci, cyny z chlorkami alkalicznymi. Związkom tym dają nazwę *chlorosoli*.

§ 446. *Otrzymanie.* Dla otrzymania chlorków użyć można ośmiu sposobów, które tu treściwie wskażemy.

1) *Chlor i metal.* Metal wprowadza się w rurkę porcelanową lub szklaną, albo w retortę takąż; ogrzewa się go, jeśli potrzeba i przepuszcza przezeń strumień suchego chloru. Sposób ten, którego użyć można dla przygotowania wszystkich chlorków, używa się tylko przy otrzymywaniu niektórych chlorków lotnych, jak np. chlorku antymonu i cyny.

2) *Woda królewska i metal.* Sposób ten, łączący się z pierwszym, bo zasadzający się podobnie na bezpośredniem działaniu chloru na metal, jest łatwiejszym w użyciu. Z tém wszystkiém, jakkolwiek prostszych wymaga przyrządów, bo działanie może nastąpić w miseczce, lub w kolbce, nie może służyć dla chlorków rozkładalnych przez wodę. Używa się go głównie dla przygotowania chlorku złota i platyny.

3) *Chlor i tlenek albo sam, albo z dodatkiem węgla.* Jeżeli tlenek wprost rozkłada się chlorem, jak np. wapno, to dosyć jest chlor puścić na powierzchnię stosownie ogrzanego tlenku. W pierwszym razie, tlenek mięsza się uprzednio z proszkiem węgla i dla ściślejszego zmieszania, zarabia z olejem na gęste ciasto, które się następnie wypala. Sposób ten zwykle służy do otrzymywania chlorku glinu, tytanu i t. p.

4) *Kwas chlorowodorny i metale.* Sposób ten służyć może do zamienienia w chlorki metalów trzech klas pierwszych. Nie używa się jednak jak tylko przy chlorku żelaza, cynku i cyny.

5) *Kwas chlorowodorny i tlenki.* Sposobem tym wszystkie chlorki otrzymać można.

6) *Kwas chlorowodorny i siarki.* Ponieważ kwas solny działa na niektóre siarki, w niektórych więc razach dogodniej jest zamiast tlenków, używać siarków. Sposób ten używa się dla otrzymania chlorku barytu, strontu i antymonu, których siarki są bardzo tanie.

7) *Chlorki i metale.* Ponieważ metal pewnej klasy może rozkładać chlorki metalów klas następnych, to w tym celu używać można chlorku rtęci, czyli sublimatu. Metal sproszkowany i zmieszany z chlorkiem rtęci ogrzewa się w kolbecie. Jeżeli chlorek jest lotniejszy od chlorku rtęci, to unosi się w postaci pary w miarę powstawania i może być zagęszczony w oziębionym odbieralniku; jeżeli jest stały, to trzeba użyć nadmiaru chlorku rtęci, który się wydzieli ze zredukowanym metalem. Sposób ten służyć może do otrzymania dwuchlorku cyny i chlorku antymonu, bizmutu i cynku.

8) *Rozkład podwójny.* Sposób ten służyć może do otrzymania chlorków nierozpuszczalnych. *Przykłady:* półchlerek rtęci, chlorek srebra.

§ 447. Powiedzieliśmy wyżej w § 409, że metale, łącząc się z tlenem tworzą związki bardzo słabe, kiedy tymczasem te same metale łącząc się z chlorem, dają często lotne związki. *Przykłady:* glin, żelazo, chrom, cyna, tytan, dają tlenki

nierozkładające się w najwyższej temperaturze naszych pieców, kiedy ich chlorki całkowicie w parę przechodzą przy temperaturze daleko niższej od ciemnej czerwoności.

Wypadek ten nieogranicza się tylko do metalów; i metaloidy przedstawiają nam również uderzające przykłady. Tak fosfor, bor i krzem, które z tlenem tworzą bardzo trwałe związki, dają przeciwnie z chlorem połączenia odpowiednie, wielką odznaczające się lotnością.

Łatwo pojąć tę różnicę, jak to zaraz zobaczymy. Jeżeli porównamy tlenek wodoru (wodę) z odpowiednim chlorkiem (kwasem chlorowodornym), to widzimy, że pierwszy przybiera stan gazowy pod ciśnieniem średnim atmosfery dopiero przy 100 stopniach, kiedy drugi w tych samych okolicznościach wymaga temperatury niższej od —60 dla przejścia w stan ciekły. Wodor więc, w stosunkach swych z tlenem i chlorem, przedstawia nam zjawisko podobne do tych, jakie spostrzegamy pomiędzy metalami a tlenem i chlorem.

Ponieważ tlenek wodoru i chlorek wodoru tworzą się przez bezpośredni związek składających je elementów, i mogą być zbadane w postaci gazowej, znajdujemy więc, że 1 objęt. pary wodnej = 1 objęt. wodoru +  $\frac{1}{2}$  objęt. tlenu. 1 objęt. chlorowodoru =  $\frac{1}{2}$  objęt. wodoru +  $\frac{1}{2}$  objęt. chloru, tak, że w pierwszym razie pierwiastki zagęszczają się o jedną trzecią swojej objętości, w drugim zaś bez zmiany pozostają.

Kwas arsenawy i chlorek arsenawy przedstawiają podobny stosunek.

Ponieważ podobne zagęszczenie bardzo do siebie przybliża cząsteczki związku, przeto lotność jego musi być mniej znaczna. Do zjawisk tego rodzaju odnieść prawdopodobnie trzeba i różnice zauważane pomiędzy tlenkami a odpowiednimi chlorkami, pierwsze bowiem w czasie powstawania ulegają zagęszczeniu, czego drugie nie doświadczają.

Próby klasyfikacyi metalów oparte dotąd na badaniu tlenowych ich związków, dały tylko bardzo wadliwą sztuczną klasyfikacyę metalów.



P. Dumas słusznie sądzi, że możnaby, jak to dla metaloidów uczyniono, otrzymać przyrodzoną klasyfikację metaloidów grupując je w familje ułożone wedle natury i zachowania się ich chlorków, jak niemniej wedle ich objętościowego składu i sposobu zagęszczenia. Ponieważ zresztą większa część chlorków krystalizuje lub daje związki krystaliczne, możnaby więc do powyższych danych dodać jeszcze inne, wynikające z praw jednokształtności.

## B R O M K I.

§ 448. Związki te posiadają własności odpowiednich chlorków; różnią się tem tylko, że są mniej trwałe.

Można przyjąć dla nich tę samą klasyfikację, jaką przyjęliśmy dla chlorków.

Bromki w ogóle są w stanie stałym i bez woni. Bromki ostatniej klasy rozkładają się ciepłem z wyjątkiem wszelako bromku srebra. Bromki klas innych wszystkie są topliwe, większa część nawet lotna, mniej jednak jak odpowiednie chlorki.

Chlor wypędza ze związków brom; tworzy się przytém chlurek, a brom uwalnia. Jeżeli zaś chlor użyty będzie w nadmiarze, tworzy się nadto jeszcze chlurek bromu.

Jod nie działa na bromki, chyba że może się utworzyć bromek bogatszy w brom i trwalszy.

Bromki w ogóle mniej są rozpuszczalne, niż odpowiednie chlorki. Bromki srebra i ołowiu i bromek rtęci są jedynie nierozpuszczalnymi.

Działanie pierwiastków, metaloidów czy metalów, kwasów bezwodnych czy wodnych, amoniaku i fosforowodoru, daje wypadki mało różniące się od tych, któreśmy przy chlorkach widzieli.

Bromki można otrzymać podobnie, jak chlorki. Skład ich przedstawia najzupełniejsze podobieństwo do składu chlorków.

## J O D K I.

§ 449. Jodki przedstawiają wielkie podobieństwo do chlorków i bromków. Podobnie, jak te ostatnie, można je podzielić na jodki zasadowe, kwasowe, obojętne, solne. Nadto znamy jodki, które przedstawiają niejaki podobieństwo do tlenków szczególnych. Jodki metalów trzech pierwszych klas grają w ogóle rolę zasad, ostatnich klas rolę kwasów. Jodki pierwszej kategorii łączą się więc łatwo z jodkami kategorii drugiej i tworzą związki krystaliczne, znane pod nazwą *jodo-soli*.

Płynnego jodku żadnego nie znamy. Wszystkie są bez woni. Wiele z nich są barwne i przedstawiają barwy rozmaite, zwykle bardzo piękne; takimi są jodki ołowiu i rtęci.

Przepędzane w zamkniętych naczyniach, niektóre jodki, jak jodek złota i platyny, wydzielają z siebie wszystkie jody i pozostawiają czysty metal; inne, jak jodek potasu, sodu, cynku i rtęci, parują; większa część topi się i przez ostudzenie krystalizuje.

Jodek rtęci pod wpływem ciepła przedstawia ciekawy przykład dwukształtności. Pięknie czerwony jeśli go otrzymać na zimno, za ogrzaniem przybiera barwę żółtą, a następnie znowu czerwienieje przy zwyczajnej temperaturze.

§ 450. Wodor z jodkami zachowuje się tak samo, jak z chlorkami. Tlen rozkłada je w czerwoności z wyjątkiem wszelako jodku potasu, sodu, bizmutu i ołowiu.

Chlor i brom rozkładają wszystkie jodki; wypędzają jody i same się za niego podstawiają.

Jodek potasu, sodu i cynku rozpuszczają w sobie, podobnie jak jodowodor, ilość jodu równą swojej, jeśli tylko rozpuszczone są przynajmniej w trzech częściach wody. Jeżeli jodek potasu na przykład, rozpuszczony jest tylko w 1 lub 2 częściach wody, to może rozpuścić dwa razy tyle jodu, ile już w sobie zawiera; ale jeżeli do roztworu takiego

dolejemy wody, to jod się wydziela i roztwór zatrzymuje tylko ilość jodu potrzebną do utworzenia jodku dwujodnego.

Fosfor i siarka działają na jodki tak jak na chlorki, zabierając współcześnie i jod i metal. Węgiel, bor, krzem i azot na jodki nie działają.

Działanie metalów jest takie samo jak na chlorki.

§ 451. Wiele jodków rozpuszcza się w wodzie; takimi mianowicie są jodki alkaliczne. Jodki ołowiu, miedzi, bizmutu, rtęci i srebra są w niej zupełnie nierozpuszczalne; woda niektóre jodki rozkłada, jak na przykład dwujodek cyny i jodek antymonu, które przechodzą w kwas wodojodny rozpuszczalny i tlenki opadające.

Kwas chlorowodorny i bromowodorny rozpuszczone w wodzie, nie działają na jodki; w suchym stanie kwas chlorowodorny rozkłada niektóre jodki w ciemnej czerwoności tworząc chlorek i jodowodor.

Kwas jodowodorny łączy się z niektórymi jodkami i daje związki nazwane *jodowodanami jodków*.

Kwas siarkowodorny działa na jodki zawsze, ile razy metal ich może tworzyć siarki nierozpuszczalne; nadto tworzy się jodowodor.

Kwasy azotny i siarczany zagęszczone i wrzące zmieniają je. Jodki metalów klas ostatnich łączą się łatwo z jodkami klas pierwszych i tworzą jodki podwójne odpowiadające chlorkom podwójnym. Związki te otrzymują się wprost i w ogóle łatwo się rozkładają.

*Przykład:* Jodki ołowiu i rtęci z jodkami alkalicznymi.

Niektóre chlorki na gorąco rozpuszczają jodki i po ostudzeniu osadzają je w postaci krystalicznej.

Jodki otrzymać można sposobami podobnymi do tych, jakieśmy widzieli przy otrzymaniu chlorków.

## F L U O R K I.

§ 452. Fluorki z barwnymi odczynnikami dają zawsze odczyny kwaśne lub zasadowe bardzo wyraźne; dla tego też podwójne fluorki bardzo są liczne i łatwe do otrzymania.

Wszystkie fluorki są stałe, jeden tylko fluorek tytanu jest ciekły. Wszystkie są mniej lub więcej topliwe, niektóre są bardzo lotne.

Działanie wodoru i tlenu musi być podobne do działania, jakie gazy te na chlorki wywierają.

Działanie chloru, bromu i jodu jest żadne, albo ogranicza się tylko na przemianie niektórych fluorków w nadfluorki i w chlorki, bromki lub jodki.

Zdaje się wszelako, że chlor może rozkładać fluorki rtęci i srebra. Działanie fosforu i siarki musi być podobne do działania chloru. Węgiel i azot nie działają. Bor i krzem mogą rozkładać niektóre fluorki klas ostatnich i tworzyć fluorki boru i krzemu.

Metale w fluorkach mogą się wzajemnie zastępować; ale czasami powstają przytém i fluorki podwójne.

§ 453. *Działanie wody i kwasów.* Rozpuszczalność odwrotna. Fluorki ziemne nierozpuszczalne. Fluorek srebra rozpuszczalny.

Fluorki alkaliczne rozpuszczone w wodzie, rozkładają się przez parowanie: fluowodan fluorku wydziela się w postaci krystalicznej, a woda przedstawia odczyn alkaliczny.

Kwasy łatwo rozkładają na zimno fluorki rozpuszczalne; przeciwnie bardzo mało działają na fluorki nierozpuszczalne. Na gorąco, silne kwasy rozkładają wszystkie fluorki. Tak działa najsilniejszy kwas siarczany na fluorek wapnia, § 263, z czego korzystaliśmy przy otrzymywaniu kwasu fluowodorowego. Fluorki pojedyncze wielką mają dążność do łączenia się; powstają wtedy fluorki podwójne.



Fluorki otrzymać można sposobami zupełnie podobnymi do opisanych wyżej przy otrzymywaniu chlorków.

## C Y A N K I.

§ 454. W związkach tych, cyan gra też samą rolę co chlor, brom lub jod. Dwie objętości cyanu zastępuje 2 objętości któregokolwiek z tych ciał.

Cyanki metalów dwóch klas ostatnich rozkładają się działaniem samego ciepła. Cyanki pierwszej klasy opierają się przeciwnie temperaturze czerwonej.

Cyanki rozkładają się po większej części kwasem chlorowodnym, przyczem tworzy się chlorek odpowiedni, a uwolniony cyanowodor wydziela się. Jeżeli kwas chlorowodny w nadmiarze jest użyty, to cyanowodor uwolniony rozkłada się w obecności trzech równoważników wody: tworzy się amoniak łączący się z kwasem chlorowodnym i otrzymujemy kwas mrówkowy. Wskazaliśmy już to działanie w § 348.

Cyanki metalów drugiej klasy opierają się działaniu rozcieńczonych kwasów tlenowych; kwasy wodorne przeciwnie rozkładają je z największą łatwością.

Cyanki wszystkie można otrzymać przez wzajemne działanie cyanowodoru i tlenków.

Większa część cyanków metalów pięciu ostatnich klas jest nierozpuszczalna; wyjątek stanowią wszelako cyanek złota i rtęci.

Cyanki nierozpuszczalne rozpuszczają się bezpośrednio w cyankach alkalicznych i tworzą ważne związki, z których najważniejsze są *żelazocyanki* i *nadżelazocyanki*.

W okolicznościach, w których cyan się nie rozkłada, cyanki zachowują się zupełnie tak samo, jak chlorki.

## AZOTKI METALICZNE.

§ 455. Obok amoniaku staje grupa związków wyrażanych odpowiednimi wzorami; o związkach tych wspominaamy tylko, własności ich bowiem są nam bardzo tylko niedokładnie znane.

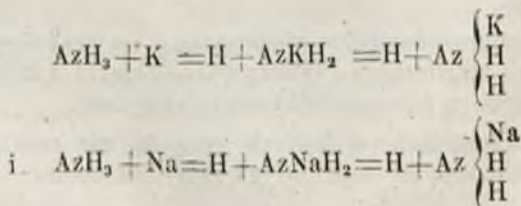
Azot z metalami tworzy w ogóle bardzo nietrwałe związki, rozkładające się najczęściej albo przy niewielkiem podwyższeniu temperatury, albo przy gwałtownem wstrząśnieniu. Tak się zachowują azotki metalów ostatnich klass.

P. Despretz winniśmy otrzymanie pierwszego azotku. Uczony ten przekonał się w rzeczy samej, że przy przepuszczeniu strumienia suchego amoniaku przez pęk drutów żelaznych ogrzanych do czerwoności, wodor się wydziela i powstaje związek bardzo kruchy, zawierający azot i posiadający całkowicie oddzielne własności.

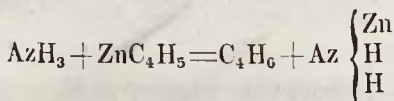
Związki te otrzymują się albo przez ogrzewanie metalów w amoniaku, albo działając nim na tlenek metaliczny: w pierwszym razie wydziela się wodor; w drugim, woda się tworzy.

Pierwszy sposób używa się dla przygotowania azotku potasu i sodu.

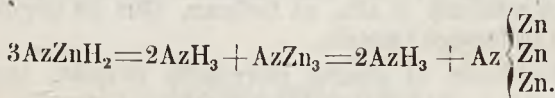
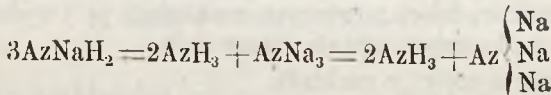
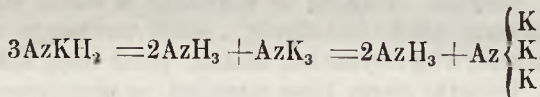
Widzieliśmy w § 116, że ogrzewając na lampie metale te w amoniaku, wypędzamy z niego tylko trzecią część wodoru i otrzymujemy związki zwane *amidkami*, których powstawanie objaśnić można za pomocą równań:



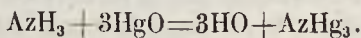
Związki podobne do powyższych, a mianowicie amidek cynku, otrzymać można bardzo łatwym sposobem, przez działanie suchego amoniaku na cynk-etyl, co się wyraża równaniem:



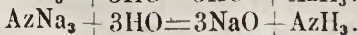
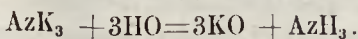
Amidki te poddane działaniu ciepła, wydzielają amoniak i pozostawiają azotek. W rzeczy samej:



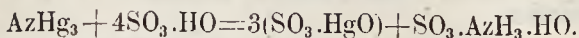
Drugi sposób pozwala otrzymać azotki metalów ostatnich klass. W rzeczy samej, działając suchym amoniakiem na tlenek czerwony rtęci przy słabem cieple, otrzymujemy:



Azotki więc metaliczne składem swoim odpowiadają amoniakowi. Jak amoniak, rozkładają się ciepłem, niektóre nawet w temperaturze nieco wyższej nad 100° wybuchają gwałtownie. Wszystkie działając na wodę, mogą go tworzyć. Przez proste z wodą zetknięcie, azotki alkaliczne rozkładają ją, tworząc wspólnie amoniak i tlenek; jak to następujące równania wskazują:



Azotki klass ostatnich nie rozkładają czystej wody na zimno, ale przy pośrednictwie kwasu bardzo szybko; w rzeczy samej:



#### FOSFORKI METALICZNE.

§ 456. Fosfor z metalami tworzy związki niedokładnie jeszcze zbadane. Związki te wszystkie w stanie stałym, przedstawiają blask metaliczny, jeżeli zawierają metal w nadmiarze, a są zwykle bez blasku, jeżeli mają nadmiar fosforu. Fosforki pięciu klass ostatnich są nierozpuszczalne w wodzie, dwóch pierwszych rozkładają ją i wydzielają fosforowodor zapalający się samowolnie.

Ciepło w części je rozkłada.

Tlen zamienia je albo na fosforan, albo na mieszaninę kwasu fosforowego i metalu.

Chlor działa na obadwa pierwiastki związku, tworząc współcześnie chlorek metaliczny i chlorek fosforu.

Brom i jod działają tak samo.

Siarka zachowywać się musi podobnie, łącząc się z obudwoma pierwiastkami fosforku.

Nie znane jest działanie innych metaloidów. Co się dzia-  
łania metalów tycze, to ono musi być podobne do działania  
ich na siarki.

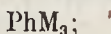
Fosforki otrzymać można następującymi sposobami.

- 1) Ogrzewając metal z fosforem;
- 2) Rozkładając fosforowodor metalem;
- 3) Przepuszczając strumień fosforowodoru przez roztwór soli metalicznej: sposobu tego używać tylko można dla przygotowania fosforków trzech klass ostatnich.

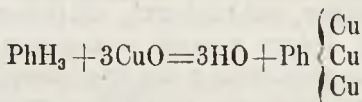
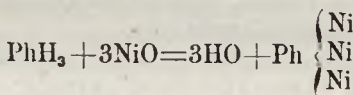
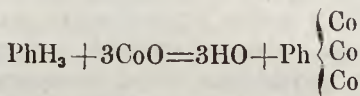
Fosforki najzupełniej składem swoim odpowiadają azotkom, czego można się było spodziewać, pomnąc na podo-



bieństwo fosforu do azotu. Skład ten odpowiada składowi fosforowodoru gazowego, czyli fosforjaku, wyraża się ogólnym wzorem



tak z solami kobaltu, niklu i miedzi mamy:



4) Rozkładając fosforany albo wodorem, albo węglem.

## ARSENKI METALICZNE.

§ 457. Arsen tworzy z metalami związki podobne do fosforków. Jak te ostatnie, arsenki class ostatnich nierozpuszczalne są w wodzie, pierwszej zaś klasy rozkładają ją z wydzieleniem arsenowodoru.

Ciepło rozkłada je w części.

Tlen zamienia je albo na kwas arsenawy i metal, albo na kwas arsenawy i arsenian.

Chlor działa na obadwa pierwiastki arsenku, tworząc wspólnie chlorek metaliczny i chlorek arsenu.

Siarek tak samo się zachowuje łącząc się z obudwoma pierwiastkami arsenu.

Otrzymywać je można albo bezpośrednio przez ogrzewanie arsenu z metalem, albo przez rozkład arsenianów węglem w wysokiéj temperaturze.

## S O L E.

§ 453. Pod nazwą *solí* rozumiano dawniej wszystkie ciała, rozpuszczalne w wodzie, krystalizujące przez odparowanie lub oziębienie, obdarzone smakiem i przezroczystością, jedném słowem, posiadające dosyć nieznaczące własności. Nazwa ta, bardzo ciemna, była wadliwą nadto, bo łączyła ciała najróżnorodniejszej przyrody.

Tak mieszczono w rzędzie soli najniepodobniejsze do siebie materye, jak na przykład potaż gryzący, kwas winny i benzoesowy, cukier, sól kuchenną, sól cudowną Glaubera (siarczan sody), jedyny związek zasługujący rzeczywiście na nazwę soli ze wszystkich wyżej wymienionych.

W słownictwie ustalonym przy końcu przeszłego wieku przez Guytona-Morveau wspólnie z Lavoisier'em i Bertholletem, nadano nazwę *solí* związkom, wynikającym z połączenia kwasu i zasady, ale uważając za sole te tylko, które miały w sobie tlenek działający alkalicznie na barwne odczynniki.

Ponieważ zaś racjonalnie nie można oznaczyć granicy pomiędzy kwasami a ciałami, które nie czerwieńią lakmusa, a jednak do alkaliów mają powinowactwo, jak również granicy oddzielającej zasady solne od związków obojętnych; zawsze więc pozostaniemy w niepewności, jeśli zechcemy stosować wyżej wspomniane określenie do związków, w których jeden ze składowych przynajmniej pierwiastków nie jest ściśle kwasem lub zasadą. Nadto, nazwa ta zbyt jest ogólna; dla tego więc uważano za stosowniejsze, czyniąc zadość ogólnym zasadom nauki, dawać nazwę *solí* związkom wynikłym z połączenia dwóch materyi, z których jedna działa jako ciało-elektro-dodatnie, czyli zasada, druga, jako ciało elektro-ujemne, czyli kwas. Takimi są związki wynikłe z połączenia dwóch tlenków, dwóch chlorków, dwóch jodków, dwóch siarek i t. p., które nazywają *tleno-solami*,

*chloro-solami, jodo-solami, siarko-solami.* Wszystko jednak co tu powiemy, stosuje się tylko do tleno-soli, to jest, do związków utworzonych przez połączenie kwasów tlenowych z zasadami tlenowymi.

§ 459. Mówiąc o słownictwie, położiliśmy zasadę, że wszystkie sole mające kwas wspólny, tworzą rodzaj, którego nazwa od kwasu wzięta, kończy się na *an* lub *on* i że dodając do nazwiska rodzajowego nazwę zasady, otrzymujemy specyficzne miano związku, który uważa się za najbardziej obojętny ze wszystkich związków, jakie kwas ten i ta zasada utworzyć mogą. Oznaczywszy ilość kwasu i zasady wchodzących do soli obojętnej, łatwo jest nazwać sole z nadmiarem kwasu lub zasady.

Jeżeli do roztworu silnej zasady dodajemy silnego kwasu, jeżeli na przykład do potażu gryzącego dolewamy kwasu siarczanego, to postępując ostrożnie, po kilku próbach otrzymujemy mieszaninę, która niema ani kwaśnych, ani zasadowych własności. Jeżeli roztwór taki odparujemy, to otrzymamy rzeczywiście sól krystaliczną zupełnie obojętną na barwność odczynniki. Jeżeli do roztworu nieco kwasu dodamy i odparujemy, to otrzymamy jak poprzednio, sól krystaliczną obojętną, a nadmiar kwasu pozostanie w wodzie pokrystalicznój. Jeżeli zaś przeciwnie, kwas siarczany w znacznym użyjemy nadmiarze, to plyn odparowany daje sól całkowicie powierzchownością od pierwszej różną, posiadającą kwasowe własności, a która na tę samą ilość potażu zawierać będzie dwa razy więcej kwasu siarczanego. Ten wypadek, jaki nam tu kwas siarczany z potażem przedstawia, nie jest jedynym faktem, owszem wiele podobnych faktów przytoczyć można. Najbardziej uderzającym w tym względzie, jest kwas szczawiowy; tworzy on z potażem trzy oznaczone krystaliczne związki, które, jak rozbiór przekonują, na tę samą ilość zasady, zawierają 1, 2, 4, ilości kwasu. Przykłady te, które moglibyśmy mnożyć do nieskończoności, wiodą do następującego wniosku: że ile razy pewien kwas łączy się z pewną zasadą w kilku stosunkach, to liczba tych stosunków bardzo jest ograniczona i stosunki te

zawsze są wielokrotnymi i stanowią  $1\frac{1}{4}$ , 2, 3, 4 razy powtórzoną najmniejszą ilość kwasu.

To cośmy powiedzieli o ilości kwasu, daje się całkowicie zastosować do ilości zasady, a mianowicie: że jeśli pewien kwas łączy się z kilkoma stosunkami zasady, to ilości te są zawsze iloczynami najmniejszej ilości zasady przez  $1\frac{1}{2}$ , 2, 3, 4.

§ 460. Żaden tlenek, z wyjątkiem metalów pierwszej klasy, oraz tlenków otowiu i srebra, nie daje soli, któreby nie działały na nalewkę lakmusu i fiołków. Jeżeli więc *solami obojętnymi* nazwiemy te sole, które nie zmieniają barwy odczynników, to liczba ich będzie bardzo ograniczona.

P. Chevreul, podał najobszerniejsze określenie obojętności chemicznej, jakie przy obecnym stanie wiadomości naszych podać można. Według tego znakomitego uczonego, obojętność, uważana z najogólniejszego stanowiska, jest dokładną równowagą powinowactwa dwóch ciał, opierającą się powinowactwu, jakie trzecie ciało, zwane *odczynnikiem*, wywiera, ażeby połączyć się z jednem z dwóch poprzedzających. Nie należy ztąd wnosić, że to trzecie ciało nie ma powinowactwa do związku obojętnego, w obecności którego staje: powyższe określenie oznacza tylko, że nie może ono rozdzielić pierwiastków, związek ten składających. Jeżeli do roztworu siarczanu potażu lub sody obojętnych dodamy kilka kropel fiołkowej nalewki, to nalewka żadnej zmiany w barwie nie doznaje: ztąd wniesć można, że tu nie nastąpił rozdział części składowych soli, ale twierdzić nie wypada, że pomiędzy solą a barwną materią związek jakiś zająć nie mógł.

Obojętność więc pewnego związku względem użytego odczynnika, nie jest w istocie niczem innem, jak jego niezdolnością pokorania wzajemnego powinowactwa bezpośrednich pierwiastków, związek ten tworzących. Niezdolność ta ściga się zresztą tylko do użytego odczynnika; i w rzeczy samej, papier lakmusowy zanurzony w roztwór octanu obojętnego ołowiu czerwienieje jak od kwasu, kiedy hematyna, barwnik kampezu, zetknięta z tą solą, przybiera niebiesko-fioleto-



wą barwę, charakterystyczną dla alkaliów. Zachowanie się więc pierwszego odczynnika prowadziłoby nas do wniosku, że octan ołowiu jest solą kwaśną, kiedy zmiana drugiego przemawiałaby za zupełnie odwrotnym wnioskiem.

Łatwo jest w bardzo prosty i jasny sposób wyjaśnić te różnice. Hematyna, której roztwór jest żółto-pomarańczowy, z tlenkiem ołowiu tworzy związek fioletowej barwy, zmianę, jaką w hematynie alkalia sprowadzają. Z drugiej strony, lakmus, jest tylko solą, wynikłą z połączenia kwasu czerwonego organicznej przyrody z zasadą mineralną. Jeżeli na lakmus działamy kwasem, to kwas zabiera zasadę mineralną i uwalnia ów kwas organiczny, który występuje natychmiast z charakterystyczną swoją barwą cebulowej łupiny.

Jeżeli więc na nalewkę lakmusową działamy solą, której części składowe silnem się wiążą powinowactwem, to ponieważ części te nie mogą się łączyć ani z kwasem, ani z zasadą barwnej nalewki, nalewka więc zachowa niezmienną pierwiastkową swoją barwę. Ale jeżeli sól powyższą zastąpimy octanem ołowiu, to kwas octowy przejdzie do zasady soli błękitnej; czerwone zabarwienie wystąpi, a więc octan ołowiu przedstawi odczyn soli kwaśnej. Obojętność więc ku barwnym odczynnikom, jest tylko względną własnością, a więc nie bezwzględnego nie przedstawia. Jest to tylko, jakżeśmy wyżej wspomnieli, brak w odczynniku powinowactwa do jednej lub drugiej z części składowych związku, za czém nie idzie wcale brak możliwego powinowactwa pomiędzy odczynnikiem a związkiem.

Odczynnik którego używamy może być uważany pod rozmaitym względem; tak na przykład, smak, może nam zastępować materję barwną.

Czysty kwas cytrynowy, rozpuszczony w oznaczonej ilości wody, przedstawia smak daleko ostrzejszy, aniżeli sok cytryny, przedstawiający pod tą samą objętością taką samą ilość kwasu; pochodzi to ztąd, że w drugim razie smak kwasu jest w części ukryty w skutek związku jego z materją organiczną. Kwas pikrowy posiada smak zarazem kwaśny i gorzki: jeżeli dodamy do niego materji alkalicznej, potażu

lub sody, to pierwszą własność zobojętnimy, kiedy druga całkowicie niezmienną pozostaje.

Widzimy więc, że zasada i kwas, obok siebie postawione, mogą się zobojętniać wzajemnie, nietylko w stosunku do barwnych odczynników, ale i w działaniu na nasze organa. Tak się dzieje przy kwasie siarczanym i sodzie, które pojedynczo stykane z tkankami i błonami zwierzęcymi, niszczą je, ale połączywszy się z sobą, żadnego już szkodliwego działania na też same tkanki nie wywierają.

§ 461. Ponieważ działanie barwnych odczynników nie może nam nic stanowczego przedstawić pod względem obojętności soli, zastanówmy się teraz, czy z ich składu nie możemy wyprowadzić zasady, co przez sól obojętną rozumieć należy.

Weźmy na przykład, roztwór siarczanu miedzi, i dodawajmy do niego po małej ilości roztworu potażu, dopóki wszystkie tlenki miedzi się strąci; wtedy potaż miejsce jego zajmie i otrzymamy roztwór siarczanu potażu, który całkowicie będzie różny od roztworu siarczanu miedzi, bo wcale nie działa na nalewkę lakmusową. Jeżeli tak utworzony siarczan potażu poddamy rozbiorowi, znajdziemy że się składa z

Kwasu siarczanego . . . 40	}	Siarki . . . 16
		Tlenu . . . 24
Potażu . . . . . 47	}	Tlenu . . . 8
		Potasu . . 39

Rozbiór siarczanu miedzi dowodzi nam, że zawierał:

Kwasu siarczanego . . . 40	}	Siarki . . . 16
		Tlenu . . . 24
Tlenku miedzi . . . . 40	}	Tlenu . . . 8
		Miedzi . . 32

Rozbiory siarczanów cynku i srebra dadzą nam następujące wypadki:

Kwasu siarczanego . . . 40	{	Siarki . . . 16
		Tlenu . . . 24
Tlenku cynku . . . . . 41	{	Tlenu . . . 8
		Cynku . . . 33
Kwasu siarczanego . . . 40	{	Siarki . . . 16
		Tlenu . . . 24
Tlenku srebra . . . . . 116	{	Tlenu . . . 8
		Srebra . . . 108

Dosyć jest spojrzeć na liczby wyżej podane, aby zauważyć, że we wszystkich tych siarczanach istnieje stały stosunek pomiędzy tlenem zasady a tlenem kwasu, i że stosunek ten jest: 1 : 3.

Rozkładając w podobnyż sposób potażem azotany miedzi i cynku, znajdziemy, że azotan potażu utworzony, zawiera:

Kwasu azotnego . . . . . 54	{	Azotu . . . 14
		Tlenu . . . 40
Potażu . . . . . 47	{	Tlenu . . . 8
		Potażu . . . 39

Azotan miedzi zawierał:

Kwasu azotnego . . . . . 54	{	Azotu . . . 14
		Tlenu . . . 40
Tlenku miedzi . . . . . 40	{	Tlenu . . . 8
		Miedzi . . . 32

Azotan cynku zawiera również:

Kwasu azotnego . . . . . 54	{	Azotu . . . 14
		Tlenu . . . 40
Tlenku cynku . . . . . 41	{	Tlenu . . . 8
		Cynku . . . 33

W drugiej tej klasie soli, stosunek stały tlenu zasady do tlenu kwasu, wynosi 1 : 5.

Badanie więc powyższych tablic prowadzi do tego wniosku, że w solach utworzonych z pewnego tlenowego kwasu i tlenowej zasady, tlen kwasu i tlen zasady mają się zawsze do siebie w bardzo prostym stosunku.

I tak, ile razy pewien kwas z pewną zasadą tworzy przynajmniej jeden związek doskonale obojętny, zawsze bez najmniejszej trudności można wyprowadzić prawo obojętności dla soli tego rodzaju. Co innego zachodzi, skoro kwas dla słabego swego powinowactwa nie jest w stanie zobojętnić tlenków alkalicznych, jedynych, z którymi tworzyć może związki rozpuszczalne, jak kwas węglany, siarkawy i t. p. W tym razie musimy opierać się na innych szczególnych uwagach, jeśli chcemy wykazać, co przez sól obojętną rozumieć należy.

Określenie to daleko ważniejsze przedstawia trudności przy pewnych kwasach, bardzo nawet silnych, które zowią *kwasami wielozasadowymi*.

Zwyczajny kwas fosforny przedstawia nam tego przykład bardzo jasny.

Jeżeli wielki nadmiar kwasu tego wlejemy do roztworu sody, to po odparowaniu osadza się sól, w której tlen kwasu do tlenu zasady ma się w stosunku 5 : 1. Jeżeli sól tę rozpuścimy w wodzie, a do roztworu dodamy ilość sody równą tej, jaką już zawiera, parowanie daje nową sól, w której tlen kwasu do tlenu zasady ma się jak 5 : 2. Nakoniec, jeżeli do tej ostatniej dodajemy nadmiaru sody, otrzymujemy ostatecznie trzeci fosforan krystaliczny, w którym tlen kwasu ma się do tlenu zasady, jak 5 : 3.

Pierwszy z tych trzech fosforanów czerwieni lakmus, dwa inne objawiają odczyn alkaliczny.

Zdawałoby się więc z pozoru, że kwas fosforny z sodą może tworzyć sole o trzech stanach nasycenia. Tymczasem z uwag, jakie podaliśmy mówiąc o kwasie fosfornym wpływa, że te trzy sole przedstawiają tenże sam skład, pierwsza bowiem zawiera 1 równoważnik sody i 2 równoważniki wo-



dy, grające rolę zasady, druga dwa równoważniki sody i 1 równoważnik wody, trzecia nakoniec zawiera 3 równoważniki sody.

Bardzo ciekawą jest rola, jaką woda gra w solach, prowadzi ona do zmiany pojęć naszych o składzie soli; bo zachowanie się barwnego odczynnika z solami, może dawać tylko względne wskazania.

§ 462. Jeżeli teraz z pomocą doświadczenia szukać będziemy wagi rozmaitych zasad potrzebnych do zobojętnienia 40 kwasu siarczanego, to zobaczymy, że potrzeba:

Wapna . . . . .	28
Potażu . . . . .	47
Sody . . . . .	31
Baryty . . . . .	76
Stroncyany . . . . .	52
Tlenku ołowiu . . . . .	112
Tlenku srebra . . . . .	116

Jeżeli szukamy teraz ilości rozmaitych kwasów uważanych w stanie bezwodnym a potrzebnych do zobojętnienia 28 wapna, znajdziemy że potrzeba:

Kwasu siarczanego . . . . .	40
Kwasu azotnego . . . . .	54
Kwasu siarkowego . . . . .	32
Kwasu węglanego . . . . .	22
Kwasu chlornego . . . . .	75,5.

Znajdziemy nadto, że te właśnie ilości kwasów potrzebne są do zobojętnienia owych wag jakiegokolwiek zasady w pierwszym szeregu. A ztąd wnosimy, że:

Jeżeli  $P, P', P'', P''', P^{IV}$  i t. p. są wagi szeregu zasad potrzebnych do zobojętnienia wagi  $p$  pewnego kwasu;

Jeżeli  $p, p', p'', p''', p^{IV}$ , i t. p., wyobrażają wagi szeregu kwasów zobojętniających  $P$ , to wagi te zobojętnią również  $P', P'', P''', P^{IV}$  i t. p.

Ztąd oczywiście wynika, że jeżeli zmieszamy z sobą dwa solne roztwory zupełnie obojętne, mogące się wzajem rozkładać, to i po rozkładzie roztwór całkowicie obojętnym pozostanie; taki wypadek otrzymujemy dolewając roztworu siarczanu sody do roztworu azotanu baryty. Roztwory te brane pojedynczo, nie działają na papier lakmusowy, po zmieszaniu dają płyn również obojętny.

§ 463. *Własności fizyczne.* Wszystkie sole są w stanie stałym. Wszystkie sole rozpuszczalne mogą krystalizować.

Sole rozmaite posiadają barwy. Są zawsze bezbarwne jeżeli ich kwas i zasada nie mają barwy. Zasady bezbarwne z kwasami barwnymi dają sole barwne. *Przykłady:* chromiany, żelazany, manganiany.

Zasady barwne tworzą również barwne sole z bezbarwnymi kwasami. W ogóle sole jednej i tejże samej zasady barwniej z rozmaitemi bezbarwnymi kwasami przedstawiają też same zabarwienie.

Tak

Sole tlenku żelaza są . . .	zielono-niebieskawe.
— tlenku żelaza . . .	żółto-czerwonawe.
— tlenku chromu. . .	trawiasto-zielone.
— obojętne kobaltu . .	różowo-fioletowe.
— zasadowe kobaltu . .	niebiesko-fioletowe.
— obojętne miedzi . . .	niebieskie.
— zasadowe miedzi. . .	niebieskie lub zielone.
— niklu. . . . .	zielone lub jasno-zielonawe.
— złota. . . . .	pięknie złociste
— dwutlenku platyny. .	żółto-pomarańczowe.

§ 464. Smak soli jest mniej lub więcej wyraźny wedle stopnia ich rozpuszczalności. Sole nierozpuszczalne żadnego nie mają smaku. W ogóle sole jednej i tej samej zasady mają smak jednakowy.

Następująca tablica wskazuje nam smak rozmaitych soli:

Sole itryi . . . . .	}	słodkie.
Sole glucyny . . . . .		
Sole glinki . . . . .		ściągające.
Sole magnezyi . . . . .		gorzkie.
Sole wapna . . . . .	}	gryzące.
Sole stroncyany . . . . .		
Sole baryty . . . . .		
Sole sody . . . . .		słone.
Sole potażu . . . . .	}	smaku rozmaitego.
Sole lityny . . . . .		
Sole ołowiu . . . . .	}	słodkie, następnie ostro ściągające.
Sole niklu . . . . .		
Sole ceru . . . . .		
Sole pozostałe . . . . .		(smaku bardzo nieprzyjemnego, nazwanego <i>smakiem metalicznym</i> .)

Wszystkie bez wyjątku sole cięższe są od wody.

§ 465. *Działanie ciepła.* Ciepło na sole bardzo rozmaity wpływ wywiera, który nawet trudno ogólnie określić. Zjawiska następujące w tym razie zależą od przyrody kwasu i zasady. W ogóle sole utworzone z tlenku i kwasu powstałych bezpośrednio w wysokiej temperaturze, opierają się bardzo wysokiemu ciepłu. Tak zachowują się borany, fosforany, krzemiany, utworzone z tlenków metalów pięciu klas pierwszych.

Wyjąć jednak ztąd potrzeba sole zawierające kwas, który jakkolwiek bezpośrednio przy wyższej powstały temperaturze, jest jednak bardzo lotny; w tym bowiem razie, siła rozprężliwości rosnąca ciągle w miarę zwiększania się ciepła, wywoła na koniec w pewnej chwili rozkład elementów

soli. Takimi naprzykład są związki kwasu węglanego z zasadami.

Jeżeli poddajemy działaniu ciepła sól zawierającą wodę krystalizacyi, to zwykle sól topi się w niewysokiej temperaturze; zjawisko to pochodzi od rozpuszczenia się bezwodnej soli w swojej wodzie krystalizacyi i zowie się *topieniem w wodzie krystalicznej*. Ogrzewając sól dalej, woda z niej stopniowo się wydziela i ostatecznie otrzymuje się tylko produkt zupełnie bezwodny, który w wielu okolicznościach, topi się powtórnie. To drugie topienie zowie się *stopieniem ogniowem*.

§ 466. *Działanie światła*. Światło działa tylko na niektóre sole metalów klasz ostatnich.

§ 467. *Działanie elektryczności*. Stos łatwo rozkłada sole, mianowicie rozpuszczone w wodzie. Jeżeli stos jest słaby, wprost rozłącza tylko elementa soli, to jest kwas zbiera u bieguna dodatniego, a zasadę u bieguna ujemnego. Doświadczenie to można wykonać w sposób bardzo prosty i bardzo stanowczy (fig. 123) wlewając do rurki szklanej w U zgiętej, roztwór soli obojętnej, siarczanu sody naprzykład, zabarwionego poprzednio wyciągiem fiołkowym. Je-

Fig. 123.



żeli przepuścimy prąd elektryczny nawet dosyć słaby przez ten roztwór, to zobaczymy, że przy biegunie ujemnym przy-



bierze on barwę zieloną, a przy dodatnim czerwoną. Zmiany zaś te są barwami, jakie właśnie zasady i kwasy nadają niebieskiemu wyciągowi fiołków. Jeżeli teraz strumień przerwiemy i skłucimy płyn w rurce zawarty, to barwnik właściwą swą barwę odzyska.

Jeżeli użyty stos posiada dostateczną siłę, to i elementa same soli mogą być nadto rozłożone; tak azotan srebra daje w tym razie tlen przy biegunie dodatnim, a przy biegunie ujemnym strąca się srebro i wydziela azot. Sole nawet potażu i sody mogą się rozkładać pod wpływem silnego stosu, przyczém potas i sod uwalniane bywają.

Czasami się zdarza, że rodnik kwasu i zasady łączą się z sobą w chwili spotkania się przy biegunie ujemnym; jak to ma naprzykład miejsce przy siarczanie srebra; tlen wydziela się przy biegunie dodatnim, a siarka i srebro zbierające się przy biegunie ujemnym, łączą się i tworzą siarek srebra.

§ 468. *Działanie wody na sole.* Zbadamy tu szczegółowo i kolejno stosunek wody ciekłej, stałej i pary wodnej do soli.

§ 469. *Sole i woda ciekła.* Rozpuszczalność soli w wodzie bardzo jest zmienna; jedne z nich są prawie całkowicie nierozpuszczalne, drugie wymagają kilkuset wag wody do swego rozpuszczenia, inne nakoniec rozpuszczają się w mniejszej od siebie wadze wody.

Dwa powody na rozpuszczalność soli wpływać mogą.

- 1) Ich do wody powinowactwo;
- 2) Ich mniejsza lub większa spójność.

Rozpuszczalność jest w prostym stosunku do pierwszej, a w odwrotnym do drugiej.

Sól mająca od innej mniejsze do wody powinowactwo, może się jednak od niej w większej rozpuszczać ilości; potrzeba tylko, aby spójność jej była daleko słabsza.

Ponieważ sól która rozpuszcza się z powodu małej swojej spójności nie tworzy żadnego z wodą związku, nie powinna więc wyraźnie zmieniać jej własności, a mianowicie tej z nich, którą najłatwiej sprawdzić doświadczeniem; chcę tu mówić

o jej punkcie wrzenia. Przeciwnie sól rozpuszczająca się na zasadzie swego powinowactwa do wody, tworzy z nią istotny związek i dla tego podwyższa jej punkt wrzenia tém bardziej, im powinowactwo jej jest większe.

Następująca tablica podana przez P. Legrand wykazuje związek, jaki istnieje pomiędzy ilością rozpuszczonej soli, a temperaturą wrzenia nasyconego roztworu:

Nazwisko soli.	Ilość soli na 100 części wody.	Temperatura wrzenia.
Chloran potażu . . . . .	61,5	104,2
Chlorek barytu . . . . .	60,1	104,4
Węglan sody . . . . .	48,5	104,6
Chlorek potasu . . . . .	49,4	108,3
Chlorek sodu . . . . .	41,2	108,4
Salmiak . . . . .	88,9	114,2
Azotan potażu . . . . .	335,1	115,9
Chlorek strontu . . . . .	117,5	117,8
Azotan sody . . . . .	224,8	121,0
Węglan potażu . . . . .	205,0	135,0
Azotan wapna . . . . .	362,0	151,0
Chlorek wapnia . . . . .	325,0	179,5

§ 470. Przy rozpuszczaniu ciała stałego w cieczy przedstawiają się dwa przypadki:

1) Albo powinowactwo cieczy do ciała stałego pokonywa siłę cząsteczkowego skupienia.

2) Albo cząsteczki ciała stałego ulegają zmianie składu.

W walce, jaka się pojawia pomiędzy cząsteczkową spójnością a siłą rozpuszczającą, nie występuje żadne wyraźne zjawisko, któreby pozwoliło oznaczyć stan równowagi pomiędzy siłami przeciwnymi działającymi na ciało stałe, jak przy zobojętnieniu kwasu przez alkali. Przy rozpuszczeniu ciała

stałego przez plyn w różnych temperaturach, można uważać właściwie mówiąc, tyle stanów równowagi, ile daje się rozróżnić nasyconych roztworów przy tych różnych temperaturach. W ogólności, rozpuszczalność czyli powinowactwo płynu do ciała stałego rośnie z temperaturą, a jeżeli w niektórych razach odwrotnie się dzieje, jak to ma miejsce z wapnem i wieloma jego solnemi związkami, być bardzo może, że tworzące się osady nie mają składu soli pierwotnych; taki wypadek zachodzi z cukrzaniem wapna P. Peligot. Jeżeli pod jakimkolwiek wpływem, jak np. przy oziębieniu lub parowaniu, siła rozpuszczająca słabiej, to wtedy spójność bierze górę a wydzielające się cząsteczki z roztworu znajdując się w stosownych warunkach, krystalizować mogą.

W drugim razie, rozpuszczone cząstki ulegają specyficznej zmianie, albo przez przejście części rozczynnika do cząsteczki, albo przez rozłączenie części atomów składających cząsteczkę. Taki zachodzi wypadek, kiedy działamy rozczynnikiem na związek, którego bezpośrednio elementa nie posiadają wielkiego do siebie powinowactwa. *Przykład:* azotan bizmutu.

§ 471. Badanie rozpuszczalności soli w płynach, a szczególnie w wodzie jest bardzo ważnym zadaniem.

Ze względu na zastosowania, bardzoby pożądaną było rzeczą znać rozpuszczalność najważniejszych soli w rozmaitych stopniach temperatury, rozpuszczalność ta bowiem często się bardzo znacznie zmienia przy niewielkiej zmianie temperatury. Rozpuszczalność soli rośnie w ogóle z temperaturą. Prawidło to przedstawia z tém wszystkiem pewne wyjątki; tak roztwór masłanu wapna nasycony przy 16 stopniach krzepnie całkowicie do 100 stopni ogrzany. Prawdopodobną jest rzeczą, że w tych szczególnych wypadkach, wydzielające się osady, tak jak cukrzanie, nie przedstawiają składu soli pierwotnych.

Oznaczenie rozpuszczalności pewnej soli w rozmaitych temperaturach odbywa się za pomocą dwóch dosyć prostych sposobów, które tu kolejno opiszemy.

Pierwszy polega na działaniu wody na nadmiar soli w temperaturze żądanej, przedłużając doświadczenie dopóty, dopóki mieszanina nie przybierze temperatury środka, w którym naczynie z mieszaniną jest zarzucone. Płyn złany z wierzchu zawiera wtedy całą ilość soli, jaką w tej temperaturze zawierać może, to jest, płyn jest nasycony.

Drugi sposób polega na nasyceniu wody solą w temperaturze wyższej od temperatury, przy której rozpuszczalność oznaczyć chcemy, a następnie na ostudzenie płynu do żądanej temperatury, utrzymując ją stale przynajmniej przez kwadrans i roztwór ciągle mieszając. Wtedy nadmiar soli przez ostudzenie osiada, a roztwór zawiera tylko taką ilość soli, jaką przy tej temperaturze zawierać może. Jeżeli wszystko stosownie wykonaniem zostało, to ostatnim tym sposobem otrzymujemy taki sam wypadek, jak i sposobem pierwszym. Wszelako drugi ten sposób może przedstawiać niedogodności, jakich przy pierwszym nie natrafiamy.— W rzeczy samej, jeżeli płyn nasycimy solą przy temperaturze wyższej od temperatury otaczającej i pozwalamy mu powoli ostygnąć, to w wielu razach zdarza się, że kryształy nie osiadają wcale, jakkolwiek rozpuszczalność soli daleko jest mniejsza przy temperaturze otaczającej; ale skoro płyn w ruch wprowadzimy, to zwykle sól osiadzie i roztwór zatrzyma jęj tylko taką ilość, jaka go nasyci przy tej temperaturze. Z tém wszystkiém, zdarzyć się może, że w niektórych razach klucenie roztworu nie wystarcza: wtedy dosyć jest tylko dotknąć powierzchni płynu jakim ostrzem albo wrzucić w niego kilka kryształów jednokształtnych z rozpuszczoną solą, a natychmiast nadmiar jęj osiada.

Siarczan sodu przedstawia nam uderzający przykład tego ciekawego zjawiska. Jeżeli przygotujemy roztwór nasycony tej soli przy 33 stopniach, temperaturze, przy której przedstawia ona największą rozpuszczalność, a roztwór pokryjemy cienką warstwą oleju lub olejku, naczynie zaś zawierające roztwór, umieścimy w miejscu spokojném, to



przy zwyczajnej temperaturze nie osiadzie z roztworu, jakkolwiek w tych warunkach takąż sama ilość wody może rozpuścić pewną tylko część całej ilości rozpuszczalnej soli; ale jeżeli dotknijemy roztwór szklannym lub metalowym pręcikiem, krystalizacya natychmiast się rozpoczyna.

Można jeszcze postąpić w sposób następujący: Roztwór siarczanu sody przy 33 stopniach nasycony leje się w rurkę z jednego końca zwężoną, a następnie poddaje zawrzeniu dla odpędzenia powietrza zawartego w rurce i w czasie wrzenia zatapia pod dmuchawką zwężony koniec rurki. Ponieważ w rurce próżnia utworzoną została, to najmniejszy ślad kryształów nie powstaje w zwyczajnej temperaturze, przy silnym nawet wstrząsaniu rurki, ale jeżeli odłamiemy jej koniec, to kryształy natychmiast pojawiają się na powierzchni roztworu i cała jego ilość wkrótce krzepnie.

P. Loewel szeregiem bardzo ciekawych rozpraw dowiódł, że zjawisko przesyconienia może doskonale nastąpić i w zetknięciu z powietrzem, jeśli tylko roztwór na gorąco nasycony stygnie w zetknięciu z niewielką ilością powietrza.

Jeżeli do szklanej bani nalejemy roztworu alunu nasyconego przy temperaturze wrzenia, następnie szyję bani w chwili wrzenia zatkamy korkiem, to po ostudzeniu kryształy nie osiadają, nawet przy gwałtownem wstrząsaniu naczynia, a przecież nad płynem niepodobna przypuścić próżni. Jeżeli teraz ostrożnie wyjmemy korek, natychmiast na powierzchni roztworu kryształ osiada. Kryształ ten szybko rośnie i wkrótce cały roztwór zamienia się na masę stałą.

Jeżeli zdejmujemy z ognia, powiada P. Loewel w jednej ze swych rozpraw, kolbkę, zawierającą roztwór siarczanu sody nasyconego w temperaturze wrzenia i zatkamy ją tylko małym tygielkiem glinianym lub porcelanowym przewróconym, to roztwór długo bardzo pozostanie bez wykrystalizowania po ostygnięciu do zwyczajnej temperatury; ale jeżeli uchylimy tylko, niewiele nawet, tygielkę, nie poruszając wcale roztworu, to w krótkim czasie cały roztwór tężeje.

Wpływ szklanej paleczki świeżo złamanej, wywołuje

również w mgnieniu oka utworzenie kryształów, grupujących się około pałeczki a następnie rozszerzających w całej massie. Pałeczka ogrzana w powietrzu, a następnie oziębiona w wewnętrzném powietrzu flaszki w zetknięciu z przesyconym roztworem, nie wywołuje krystalizacji po umieszczeniu jej w zimnym płynie. Jednakowoż tenże sam roztwór, dotknięty następnie inną pałeczką szklaną, świeżo złamaną, cały przechodzi w kryształy.

Strumień zwyczajnego powietrza przepuszczany przez zatyczkę amiantową, nie krystalizuje przesyconego roztworu siarczanu sody, przez który przechodzi; ale jeżeli wyjmemy zatyczkę, strumień gazowy wywołuje natychmiastową krystalizację.

Doświadczenia te, jakkolwiek do wykonania łatwe, są bardzo kapryśnemi w wypadkach i nie zawsze się udają, pomimo warunków na pozór jednakowych. P. Loewel sądzi, że wyżej wymienione zjawiska ztąd pochodzą, że roztwory przesycone nie zawierają takich samych soli, jak te, z których utworzone zostały, i że jeżeli krzepnąc odtwarzają sól pierwotną, to przypisać to należy przemianie, jakiej ulegają sole zmienione w roztworze przez wpływ zetknięcia z działaczem całkowicie obojętnym.

§ 472. Jakiegokolwiek zresztą użyto metody, jeżeli tylko zachowano ostrożności wskazane, to rozpuszczalność soli w danej temperaturze wyznaczy się, wlewając daną wagę nasyconego roztworu do małej szklanej kolbki ogrzewanej węglami (fig. 124), nachylając jej szyję pod kątem około 45 stopni, aby uniknąć straty soli, któraby wyprysnąć mogła przy pionowém położeniu szyi. Tym sposobem paruje się do suchości, a do zabrania ostatnich śladów pary wodnej, przy końcu roboty wpycha się suche powietrze do kolby za pomocą rurki szklanej połączonej z mieszkim rurką kauczukową.

Jeżeli przez P oznaczymy wagę użytego roztworu a przez Q wagę soli bezwodnej otrzymanej w osadzie, to  $P - Q$  będzie wagą wody potrzebnej do rozpuszczenia soli. Waga więc  $P - Q$  wody, będzie w stanie rozpuścić wagę Q soli bez-

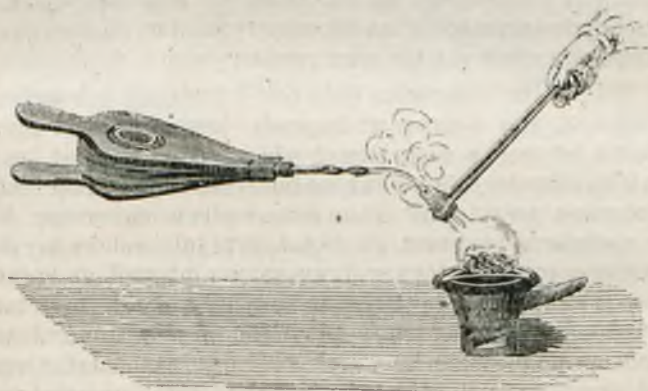
wodnej. Następnie ilość soli bezwodnej rozpuszczonej w jednostce wagi wody, znajdziemy z proporcji

$$P - Q : Q = 1 : x, \quad x = \frac{Q}{P - Q}$$

A zatem, 100 części wody rozpuści

$$100 \times \frac{Q}{P - Q} \text{ soli bezwodnej.}$$

Fig. 124.



Przypuśćmy, co najzwyczajniej się zdarza, że sól z którą się ma do czynienia, zawiera wodę krystalizacyi; wtedy rozpuszczalność jój w powyższej temperaturze wyprowadza się w sposób następujący: Niech  $p$  oznacza ilość wody, jaką przybiera waga  $Q$  bezwodnej soli dla przejścia w sól wodną,  $Q + p$  będzie więc wagą soli wodnej zawartą w wadze  $P$  użytego roztworu.

Ilość wody mogąca rozpuścić wagę  $Q + p$  soli wodnej, będzie więc  $P - (Q + p)$ . A zatem, dla temperatury wskazanej, 100 części wody, ażeby się nasyciły, rozpuszczają

$$100 \times \frac{Q + p}{P - (Q + p)}$$

Tym sposobem postępując, można ułożyć tablice obejmujące liczby wskazujące rozpuszczalność rozmaitych używanych soli w temperaturze od 5 do 5 stopni, począwszy od temperatury 0 aż do temperatury, przy której roztwór nasycony wrze pod zwyczajnem ciśnieniem atmosfery. Za pomocą interpolacyjnych wzorów można łatwo wyznaczyć rozpuszczalność soli dla pośrednich temperatur. Rozpuszczalności te mogą być bardzo wygodnie wyrażone za pomocą linii krzywych (fig. 125. Tabl. V) które się wykreśla rachując temperatury na osi odciętych, a na odpowiednich rzędnych odcinając długości proporcjonalne do ilości soli rozpuszczanych w tejże samej wadze wody.

§ 473. Dla oznaczenia ilości soli bezwodnej lub wodnej, rozpuszczonej w danej wadze wody, można zamiast parowania, używać w wielu razach odczynników tworząc związek nierozpuszczalny. Tak można ściśle oznaczyć stosunek siarczanu sody zawartego w danym płynie dolewając doń w nadmiarze roztworu chlorku barytu lub azotanu baryty. Siarczan baryty oplukany i wysuszony pozwoli z ciężaru swego obliczyć wagę siarczanu sody. Każdy siarczan rozpuszczalny można w ten sposób ilościowo wyznaczyć. Jeżeli chcemy na przykład oznaczyć ilość pewnego chlorku rozpuszczonego w danej wadze wody, to nierozpuszczalność chlorku srebra pozwoli nam to bardzo ściśle wykonać.

Tego sposobu oznaczenia, opierającego się na utworzeniu nierozpuszczalnego związku wyłącznie nawet tylko używać można, kiedy materya rozpuszczona rozkłada się w obecności wody pod wpływem ciepła. Taki przypadek ma miejsce z chlorkiem magnezu, glinu i żelaza.

§ 474. Jeżeli teraz poddajemy parowaniu roztwór zawierający mieszaninę dwóch lub więcej soli, to z poglądu na powyższej wymienione linje krzywe będziemy mogli oznaczyć warunki, jakie wybrać musimy, jeżeli sole chcemy wydzieleć kolejno albo utworzyć nowe związki przez rozkład podwójny. Stosownie dobrane przykłady lepiej nam to objaśnią.

Jeżeli parujemy plyn zawierający równe prawie części



chlorku sodu i siarczanu magnezyi przy temperaturze wyższej jak 20 stopni, to ponieważ od tej temperatury począwszy, rozpuszczalność pierwszej z tych soli jest mniejsza jak drugiej, to ztąd wynika, że pierwsza z roztworu osiąść musi, a druga później z płynu się wydzieli. skoro takowy do pewnego dojdzie zagęszczenia. Jeżeli zaś przeciwnie parowanie odbywa się w niższej temperaturze, to odwrotny wypadek będzie miał miejsce. Lecz co większa: jeżeli roztwór ostudzimy do 0 stopni a nawet niżej, to nastąpi rozkład podwójny pod wpływem tej niskiej temperatury, bo siarczan sody mogący się utworzyć przez wymianę kwasów i zasad stykających się z sobą, jest związkem najmniej rozpuszczalnym jaki w tych okolicznościach powstać może.

Często spostrzegać się daje, że woda nasycona pewną solą, może rozpuszczać sól inną. Tak woda nasycona saletrą rozpuszcza znaczną ilość soli kuchennej i mogłaby również rozpuszczać trzecią sól, z tym wszelako warunkiem, aby sole rozpuszczone nie tworzyły wzajemnym na siebie działaniem związków nierozpuszczalnych. Pierwiastkowy roztwór nasycony, może nadto rozpuszczać nową ilość tejże samej soli, skoro rozpuścił pewną ilość soli innej.

Fakta te, na pozór bardzo dziwne, dają się jednak prostym objaśnić sposobem. W rzeczy samej, kiedy dwie materje złożone z różnych pierwiastków, spotykają się w jednym rozczynniku, wymieniają one swe pierwiastki tak, że tworzą cztery sole. Taki odczyn zachodzi pomiędzy saletrą a solą kuchenną: pewna ilość tych soli rozkłada się, tworząc azotan sodu i chlorek potasu, a ztąd wynika, że względna ilość pierwszej soli maleje w roztworze; nowa więc jej ilość może się rozpuścić, bo rozczynnik nie jest już saletrą nasycony. Że zaś to jest rzeczywistą przyczyną powyższego zjawiska, pokazuje się ztąd, że jeżeli w poprzedzającym doświadczeniu chlorek sodu zastąpimy chlorkiem potasu, to pewna część saletry się wydzieli, co dowodzi, że dwie sole nie mogły się rozłożyć wzajemnie, bo mają jeden element wspólny. Saletra więc musiała się w części wydzielić, bo jej rozpuszczalność w wodzie zawierającej chlorek potasu

jest mniejsza, niż w wodzie czystej. Uwagi te są bardzo ważne ze względu przemysłowych zastosowań.

§ 475. Kiedy pewna sól rozpuszcza się w wodzie, a to co o soli mówimy, stosuje się i do każdego innego stałego ciała, to spostrzegamy zawsze przytęm albo zniżenie, albo podwyższenie temperatury. Nic łatwiejszego, jak objaśnienie tego zjawiska. Jeżeli sól jest bezwodną, i posiada pewne do wody powinowactwo, przedstawia mniejszą lub większą dążność do łączenia się z wodą, to w skutek związku chemicznego, następuje wywiązanie ciepła. Jeżeli sól zetknięta z wodą zawiera całą ilość wody, jaką krystalizując przybrać może w okolicznościach, w jakich doświadczenie się odbywa, wtedy zmiana jej skupienia sprowadzi koniecznie zniżenie temperatury. Toż samo ma miejsce z każdą bezwodną solą wydzielającą się z roztworu bez pochłonięcia wody krystalicznej. Tak więc związek soli z wodą wywiązuje ciepło, rozpuszczenie proste soli wywołuje zniżenie temperatury; ztąd pojmujemy, że jeżeli rozpuszczamy sól bezwodną mogącą zabierać wodę krystalizacji, to następuje albo podwyższenie, albo zniżenie temperatury, stosownie do tego, czy działanie chemiczne przeważa nad zjawiskiem fizycznym lub odwrotnie.

Pochłanianie to ciepła sprawione rozpuszczeniem pewnych soli, używa się dla przyrządzenia tak zwanych *mieszanin oziębiających*.

Następująca tablica okazuje zniżenie temperatury wywołane rozpuszczeniem jednej lub kilku soli w danej wadze wody:

Mieszaniny.		Zniżenie temperatury.
Chlorku sodu . . . . .	1 część	} od 0 do — 1°,9
Wody . . . . .	4 części	
Chlorku potasu . . . . .	1 część	} od 0 do — 11°,4
Wody . . . . .	4 części	

Salmiaku . . . . .	5 części	} od +10 do — 12°,22.
Azotanu potażu . . . . .	5 części	
Wody . . . . .	16 części	} od +10 do — 13°,88.
Azotanu amonii . . . . .	1 część	
Węgłanu wodnego sody	1 część	
Wody . . . . .	1 część	

Jeżeli rozpuszczenie uczynimy szybszém, przez dodanie do wody pewnych materyi ułatwiających to rozpuszczenie, to niżenie temperatury będzie daleko znaczniejsze. Tak rozpuszczając kryształły wodnego siarczanu sody w wodzie zakwaszonej kwasem chlorowodornym, zamiast wody czystej, obniżymy temperaturę o 25 do 30 stopni niżej temperatury otaczającej.

Z téj ostatniej własności skorzystano w przyrządzie do sztucznego otrzymywania lodu, pozwalającego tanim kosztem robić sobie w lecie lód w domu.

Stosunek najlepszy do tego jest, na wagę:

6 części krystalicznego siarczanu sody,  
5 części handlowego kwasu solnego.

Przy użyciu 6 kilogramów siarczanu sody i 5 kilogramów kwasu solnego, można otrzymać w ciągu godziny, 6 kilogramów lodu i bardzo zimnej wody dającej się użyć do ochłodzenia napojów.

Przyrząd składa się z pustego walca, w który kładzie się mieszanina oziębiająca. Walec ten otoczony jest drugim walcem pustym, w który leje się woda, którą zamrozić chcemy. W mieszaninę oziębiającą zanurza się walec karbowany dla jej mieszanania i odnawiania powierzchni zetknięcia. Ażeby powietrze zewnętrzne szkodliwego tu nie wywierało wpływu, przyrząd cały otacza się materyą źle przewodzącą ciepło, bawełną lub szmatami.

§ 476. *Sole i woda w stanie stałym.* Jeżeli wodę płynną zastąpimy lodem, a lepiej śniegiem, jako w większej podzielności będącym, to otrzymamy zimno daleko większe.

Zimno to t $\acute{e}$ m b $\acute{e}$ dzie znaczniejsze, im rozpuszczenie jest szybsze, a ilość rozpuszczonej materyi wi $\acute{e}$ ksza. Je $\acute{z}$ eli zaś chcemy przy danej soli otrzymać najwi $\acute{e}$ ksze mo $\acute{z$ liwe zni $\acute{z}$ enie temperatury, to musimy u $\acute{z}$ yć tak $\acute{a}$  wzgl $\acute{e}$ dn $\acute{a}$  ilość lodu lub śniegu, aby materye ca $\acute{ł$ kowicie si $\acute{e}$  stopiły.

Następująca tablica okazuje zni $\acute{z$ enie temperatury otrzymane przy pomocy niektórych mieszanin:

Sniegu . . . . .	1 część	} od 0° do — 17,7
Soli kuchennej . . . . .	1 część	
Sniegu . . . . .	2 części	} od — 17° 7 do — 20,6
Soli kuchennej . . . . .	1 część	
Sniegu . . . . .	2 części	} od 0° do — 45.
Chlorku wapnia krystalicznego . . . . .	3 części	

Za pomocą lodu i st $\acute{e}$ żonego roztworu chlorku wapnia ostudzonego do 0 stopni, mo $\acute{z$ na zni $\acute{z}$ yć rt $\acute{e}$ ć w termometrze do — 30 stopni.

§ 477. *Sole i para wodna.* Pozostawiając pewną sól w powietrzu, spostrzegamy, że albo pochłania ona zeń parę wodną, rozpuszczając się stopniowo w zag $\acute{e}$ szczonej przez siebie wodzie, albo przeciwnie, traci swoj $\acute{a}$  przezroczystość i ostatecznie pokrywa bia $\acute{ł$ ą, m $\acute{a}$ czkowat $\acute{a}$  matery $\acute{a}$ .

Pierwsze sole zwi $\acute{a}$ zują się *rozplywającymi*; drugie *wietrzejącymi* lub *wykwitającymi*.

Je $\acute{z}$ eli zwa $\acute{z}$ ymy sól do pierwszej nale $\acute{z}$ ącą kategori $\acute{e}$  w chwili-rozpo $\acute{c}$ ęcia doświadczenia, a po pewnym przeciągu czasu wa $\acute{z}$ ymy ją powtórnie, przekonywamy się, że ci $\acute{e}$ żar j $\acute{e}$ y znacznie się powi $\acute{e}$ kszył. W solach przeciwnie drugiej kategori $\acute{e}$ , pozostawionych przez czas pewien w powietrzu, waga okazuje wyraźn $\acute{a}$  stratę na ci $\acute{e}$ żarze i t $\acute{e}$ m wi $\acute{e}$ ksz $\acute{a}$ , im dłu $\acute{z$ ej zostawały one w powietrzu.

W $\acute{e}$ glan oboj $\acute{e}$ tny potażu i siarczan sody okazują nam te dwie w $\acute{l}$ asności w sposób najwidoczniejszy.

Sole wi $\acute{e}$ c rozplywające się s $\acute{a}$  zwi $\acute{a}$ zkami posiadającymi do wody dosyć silne powinowactwo, tak, że z ni $\acute{e}$ y ogolają



powietrze i nakoniec tworzą z nią roztwory nasycone. Chemicy korzystają z tej własności soli rozpuszczających się dla suszenia gazów i nie raz już mówiliśmy o przepuszczaniu gazów, w miarę ich tworzenia się, przez warstwę chlorku wapnia dla zabrania im wszelkiej wilgoci.

Sole wykwitające przeciwnie, są ciałami mającemi tak słabe do wody powinowactwo, że umieszczone w nieograniczonej atmosferze, ustępują jej bądź w całości, bądź w części, swojej wody krystalicznej. Ztąd pochodzi rozkruszanie się soli, a następnie osad mączkowy na powierzchni kryształów.

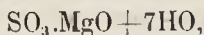
Łatwo pojmujemy, że *rozplywanie się i wietrzenie* są tylko własnościami względnymi i że niema materji rozpuszczającej się w zupełnie suchej atmosferze, ani wykwitającej w powietrzu, całkowicie parą wodną nasyconem.

§ 478. Woda w solach zawiera się pod trzema różnemi postaciami:

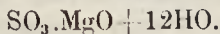
- 1) W stanie wody uwięzionej mechanicznie;
- 2) W stanie wody krystalicznej;
- 3) W stanie wody składowej.

W pierwszym razie, woda znajduje się po prostu pomiędzy blaszkami nakładającemi się jedna na drugą w czasie krystalizacyi; woda ta żadnego stałego składowego nie przedstawia stosunku do soli, w której istnieje jako prosta tylko domieszka.

W drugim razie woda z solą tworzy prawdziwe oznaczone związki, których skład zmieniać się może w bardzo obszernych granicach, wedle temperatury, przy jakiej woda osiadała z roztworu. Tak siarczan magnezji, krystalizujący przy zwyczajnej temperaturze, ma skład



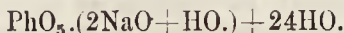
wydziałający się zaś z roztworu ostudzonego niżej zera, ma wzór



Z tem wszystkiem, woda ta, jakkolwiek ulegająca prawu związków w oznaczonych stosunkach, nie zdaje się grać za-

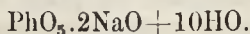
dnęj roli głównej w składzie soli, co tém się dowodzi, że jeżeli wodę tę całkowicie usuniemy, albo wpływem próżni, albo przy pomocy ciepła, to sól zetknięta z wodą napowrót zabiera tę samą jej ilość, z jaką może się łączyć w danej temperaturze, tworząc takiż sam produkt, jak poprzednia.

W trzecim przeciwnie razie, woda gra w składzie soli rolę główną. Jeżeli ją usuniemy, to zmieniamy całkowicie przyrodę soli, co najjaśniej okazać można poddając działaniu ciepła zwyczajny fosforan sody. W rzeczy samej, skład tej soli wyraża się wzorem



Jeżeli pozbawimy ją 24 równoważników wody, to bynajmniej składu jej nie zmienimy; sól bezwodna zetknięta z wodą, rozpuszcza się w niej i tworzy znów sól ze wszystkimi własnościami, jakie przed wypaleniem posiadała.

Ale jeżeli tak podniesiemy temperaturę, że i ów 25ty równoważnik wody się wydzieli, wtedy sól ulega rozkładowi i rozpuszczona w wodzie, po odparowaniu daje produkt całkowicie różny, jak to okazaliśmy w § 134 a rozbiór jego daje wtedy wzór



I tak, jeżeli woda w soli jest tylko pod postacią wody krystalicznej, to ją odpędzić można bez zmiany przyrody soli; ale jeżeli wchodzi do soli jako woda składowa, wtedy wydzielenie jej zmienia sól całkowicie.

§ 479. Woda zawsze rozkłada sole utworzone bądź z kwasu rozpuszczalnego i zasady nierozpuszczalnej, bądź z kwasu nierozpuszczalnego i zasady rozpuszczalnej, ile razy wzajemne powinowactwo pierwiastków składowych soli jest bardzo słabe. Pojmujemy nadto, że temperatura przy której rozczynnik działa, jak niemniej i ilość jego względem soli, musi ważny wpływ na ostateczny wywierać wypadek.

Jeżeli niewielką ilość wody wlejemy do stężonego roztworu azotanu bizmutu, to żadnej widocznej nie spostrzegamy zmiany; jeżeli ilość wody powiększymy, to płyn mę-

tnieje przez rozkład soli na związek zasadowy, który się strąca i kwas wolny, który pozostaje rozpuszczony. Jeżeli jeszcze więcej wody dodamy, to osad zwiększa się do pewnej granicy, od której zmniejszać się zaczyna i jeżeli ilość dodanej wody jest dostateczna, to na koniec otrzymamy ciecz zupełnie klarowną, którą uważać można za roztwór soli zasadowej w wodzie zakwaszonej kwasem azotnym.

Roztwór stężony cynianu lub antymonianu potażu przedstawia podobneż zjawisko. Dodanie wody w stosownej ilości wywołuje rozkład soli z powodu nierozpuszczalności kwasu i rozpuszczalności zasady, a szczególnie z powodu słabego do siebie powinowactwa dwóch elementów sól składających.

Widzimy więc, jak nierozpuszczalność jednej ze składowych części soli w płynie mogącym rozpuszczać część drugą, staje się powodem rozkładu soli.

Rozkład soli plynem może zależeć albo od słabego do siebie powinowactwa dwóch bezpośrednich elementów składowych soli w porównaniu z powinowactwem rozczynnika, które jest zwykle nie zbyt silne, albo od siły powinowactwa rozczynnika do jednej z części składowych soli, jakkolwiek zresztą te części mogą się z sobą silnym dosyć łączyć powinowactwem.

Niewielka ilość wody nie zmienia stearanu obojętnego potażu; 100 części wody zimnej rozkłada go na potaż, który się rozpuszcza i na dwustearan, który się osadza. Powinowactwo wody do potażu wydziela połowę tej zasady, powinowactwo kwasu stearowego zatrzymuje drugą jej połowę. Eter, rozpuszczając lepiej kwas stearowy, niż potaż, daje odwrotne zjawisko; w rzeczy samej, działając nim na dwustearan potażu, rozkładamy sól tę na kwas stearowy, który się rozpuszcza i na stearan obojętny pierwiastkowy. Ztąd wynika, że kolejnym działaniem dwóch tych rozczynników możnaby rozłożyć stearan pierwotny na dwie składowe jego części.

Nakoniec alkohol, który równie dobrze rozpuszcza i po-

taż i kwas tłusty, rozpuści całkowicie i stearan obojętny i dwustearan, bez najmniejszego rozkładu.

§ 480. Często bywa bardzo ciekawą rzeczą oznaczenie ilości wody, jaką dana sól w różnych temperaturach tracić może. Łatwo to uskutecznić przy pomocy małego przyrządu, znanego pod nazwą *suszarni Gay-Lussac'a* (fig. 126). Suszarnia ta składa się ze skrzynki miedzianej o podwójnych ścianach, mającej boczne drzwiczki. Pomiedzy ściany

Fig. 126.



podwójne nalewa się oleju, którego temperaturę do 300 stopni podwyższyć można. Temperaturę tę łatwo oznaczyć termometrem wstawionym w rurkę umieszczoną w górnej części przyrządu, którego bańka zanurzona jest w oleju. Suszarnia stawia się na małym piecyku ogrzany węglami, albo lampą gazową.

Waży się naprzód parowniczką, w którą kładzie się ściśle odważone ilości materyi, następnie wstawia do suszarni i szczelnie drzwiczki zamyka. Skoro osiągniemy temperatury żądanej, usuwają się węgle, i dodaje się ich stopniowo tylko tyle, aby utrzymać temperaturę wymaganą przez cały ciąg doświadczenia. Co godzina waży się parowniczkę dopóty, dopóki dwa ważenia po sobie idące nie dają takiego samego wypadku. Tym sposobem oznaczymy stratę na wadze, jakiej sól w danej temperaturze doznaje. Sposób ten jednak oznaczenia nie jest nader ściśle, bo temperatura powietrza suszarni nie jest ściśle temperaturą kąpieli.



Sciślejše oznaczenia otrzytać można ogrzewając sól w rurce w U zgiętej, zanurzonej w kąpeli olejowej i przepuszczając przez rurkę strumień suchego powietrza.

## PRAWA BERTHOLLETA.

§ 481. Prawami Bertholleta zowie się zbiór odczynów zachodzących albo przy działaniu kwasów i zasad na sole, albo przy wzajemném działaniu soli na siebie. Zbadamy tu najstaranniej zjawiska te zauważane i opisane tak umiejętnie przez znakomitego autora *Statyki chemicznej*, rzec bowiem można, że cała chemja na głębokiém ich zbadaniu polega.

## DZIAŁANIE KWASÓW NA SOLE.

§ 482. Dwa tu zachodzić mogą wypadki: albo kwas jest tym samym, jaki w soli się znajduje, albo innym. W pierwszym razie stać się może:

1) Że żadne działanie nie nastąpi: tak np. przy działaniu rozcieńczonego kwasu siarczanego na siarczan baryty;

2) Że ułatwia się rozpuszczenie soli: tak np. azotan potażu rozpuszcza się łatwiej w wodzie zakwaszonej kwasem azotnym, niż w wodzie czystej;

3) Że kwas z solą tworzy związek oznaczony. *Przykład*: kwas siarczany i siarczan obojętny potażu, kwas węglany i węglan obojętny potażu. W pierwszym razie tworzy się dwusiarczan, w drugim, dwuwęglan potażu.

§ 483. Jeżeli kwas na sól działający jest inny, wtedy następuje rozkład w rozmaitych okolicznościach, nad któremi się tu zastanowimy.

1) *Następuje rozkład, jeżeli kwas dolany do roztworu solnego może z zasadą soli utworzyć związek nierozpuszczalny.*

Tak się dzieje, jeżeli dolewamy kwasu siarczanego do

roztworu azotanu baryty; tu natychmiast strąca się osad biały, który jest siarczanem baryty, a uwolniony kwas azotny całkowicie w płynie pozostaje. Jeżeli ostrożnie kwas siarczany dolewamy, to wszystką barytę strącić możemy, a roztwór czysty tylko kwas azotny zawierać będzie.

Toż samo nastąpi, jeżeli dolejemy kwasu siarczanego do roztworu azotanu ołowiu, kwasu szczawowego do roztworu azotanu wapna, kwasu chlorowodorowego do roztworu azotanu srebra.

Jeżeli dodany kwas tworzy z zasadą rozpuszczonej soli związek rozpuszczalny, wtedy niepodobnym jest wyrzeczenie a priori, czy rozkład nastąpił lub nie. Wedle zdania Bertholleta, czy w tym razie materia nierozpuszczalna wydzieli się czy nie, zawsze rozkład będzie miał miejsce i kwas dodany wraz z kwasem pierwszym obadwa nasycają zasadę w stosunku mass użytych.

W każdym razie, jeśli sól utworzona jest mniej rozpuszczalną od pierwszej, to dosyć jest podparować roztwór, aby się wydzieliła, skoro ciecz dojdzie do pewnego stopnia zagęszczenia. Taki na przykład mamy wypadek przy działaniu kwasu siarczanego na azotan potażu. Jeżeli płyny dostatecznie są rozcieńczone, nic się z nich nie wydziela; ale jeżeli je zagęścimy parowaniem, to wkrótce siarczan potażu osiada w kryształach, a kwas azotny w roztworze pozostaje.

Ale jeżeli z dwóch kwasów, jeden jest daleko silniejszy, niż drugi, jeżeli na przykład na wapno nalewamy mieszaninę kwasu fosforowego i octowego, to w tym razie, kwas silny prawdopodobnie łączy się z zasadą i sól utworzona rozpuszcza się w kwasie słabym.

Jeżeli zmieszamy z solą kwas fosforowy, kwas siarczany i wapno, to kwasy dzielą się zasadą; taki wypadek spostrzegamy dodając kwasu siarczanego do fosforanu zasadowego wapna; w tym razie tworzy się siarczan mało rozpuszczalny i fosforan kwaśny, który się bardzo łatwo rozpuszcza. Jeżeli kwas siarczany w wielkim znajduje się nadmiarze, to

rozkład może być zupełny, mianowicie jeżeli wodą czystą zastąpimy wodę zmieszaną z wyskokiem, w której siarczan wapna jest jeszcze daleko mniej rozpuszczalny.

Kwasy wodorne podobnież odczyny przedstawiają. Wrzeczy samój, jeżeli do roztworu azotanu srebra dolejemy kwasu chlorowodorowego, to natychmiast tworzy się obfity biały osad, podobny do zsiadłego mleka; jest to chlorek srebra, a kwas azotny wydzielony zostaje.

Jeżeli teraz dodamy kwasu chlorowodorowego do rozcieńczonego roztworu azotanu potażu, to żadnego osadu nie otrzymamy; dopiero, jeżeli roztwór parować zaczniemy, to chlorek potasu jednakowo prawie rozpuszczalny na gorąco jak i na zimno, będzie osiadał przy pewnym stopniu zagęszczenia płynu; jeżeli zaś przeciwnie temperaturę zniżać będziemy, to azotan potażu bardzo mało rozpuszczalny w temperaturze bliskiej zera, osiądzie całkowicie.

2) *Zawsze następuje rozkład, ile razy kwas znajdujący się w soli jest nierozpuszczalny.*

Takie zjawisko spostrzegamy wlewając kwas siarczany, azotny, chlorowodorny i t. p. do roztworu krzemianu potażu lub sody, albo do stężonego roztworu boraksu. Ile razy więc kwas zawarty w soli nie może się rozpuścić w wodzie roztworu, następuje wyraźny i natychmiastowy rozkład. — Czy toż samo nastąpi, skoro kwas soli może się rozpuszczać w roztworze? tego nie można przewidzieć w większej liczbie wypadków; są wszelako szczególne okoliczności, w których doświadczenie pozwala dokładną dać odpowiedź,

Wlejmy naprzykład, do rozcieńczonego roztworu boraksu, pewną ilość kwasu siarczanego, niedostateczną wszakże do nasycenia sody, jaką sól zawiera; to żadne przytém widoczne nie występuje zjawisko, bo ilość wody w roztworze daleko jest większa od ilości potrzebnej do rozpuszczenia kwasu bornego, który mógłby się wydzielić. Zdaje się więc na pierwszy rzut oka, że z doświadczenia tego nie wnioskować nie można: ale jeżeli do roztworu dodamy wyciągu lakmusu, barwa, jaką odczynnik ten przybierze, zda nam

ścisłą sprawę z działań, jakie tu zaszły. W rzeczy samój przypuścimy, że kwas siarczany wcale nie działał, że boraks żadnej nie uległ zmianie, to lakmus powinien przybrać charakterystyczną barwę czerwoną; jeżeli zaś przeciwnie rozkład nastąpił, jeżeli wydzieliła się ilość kwasu bornego równoważna z ilością użytego kwasu siarczanego, to lakmus czerwono-winną barwę przybrać powinien; co rzeczywiście doświadczeniem się stwierdza.

Wypadek który tu przytaczamy nie jest pojedynczym faktem; ile razy do soli dodajemy kwasu silniejszego od jej kwasu, zawsze następuje cząstkowy rozkład, choćby roztwor w którym działanie to zachodzi więcej zawierał wody, aniżeli jej potrzeba do rozpuszczenia wydzielającego się kwasu.

3) *Rozkład zawsze następuje ile razy kwas wprowadzony jest trwalszy od kwasu soli.*

Należmy jakiegokolwiek kwasu, siarczanego, azotnego, chlorowodorowego i t. p. na jakikolwiek węglan: zaledwie zetknięcie nastąpi, natychmiast żywe wzburzenie się objawia, co od wywiązującego się kwasu węglanego pochodzi. Na tém to opierając się doświadczeniu w § 311, otrzymaliśmy łatwym sposobem kwas węglany.

Kwas chlorowodorny, w temperaturze zwyczajnej gazy, mogący jednak z wodą tworzyć związek oznaczony, a ulegający wrzeniu przy 110 stopniach, rozkłada węglany z największą łatwością, bo kwas węglany podobnego związku nie tworzy.

Kwas azotny handlowy, mający przy sobie 4 równoważniki wody,  $AzO_5 \cdot 4HO$ , który wrze przy 123 stopniach, na teźże samój zasadzie rozkłada chlorki i uwalnia z nich kwas chlorowodorny.

Pojmujemy, że z kolei kwas siarczany, który wrze przy 325 stopniach, rozłoży azotany z największą łatwością, podstawiając się w miejsce kwasu azotnego. Korzystając z tego działania, otrzymaliśmy w § 103 kwas azotny.



Ponieważ kwas fosforny przechodzi w parę dopiero w żywej czerwoności, łatwo przewidzieć, że z kolei rozkładać będzie siarczany, co się całkowicie doświadczeniem stwierdza.

Nakoniec kwas borny, a szczególnie kwas krzemny, ułatwiają się dopiero w bardzo wysokich temperaturach, wynika więc ztąd, że kwasy te mogą rozkładać siarczany a nawet fosforany pod wpływem bardzo wysokiej temperatury.

Z różnych tych przykładów widzimy, że dosyć jest tylko zmieniać okoliczności, ażeby otrzymać całkowicie odwrotne wypadki. I tak, kiedy kwas siarczany na zimno rozkłada krzemian potażu z powodu nierozpuszczalności kwasu krzemnego, to za to kwas krzemny rozkłada siarczan potażu przy współdziałaniu wysokiej temperatury z powodu lotności kwasu siarczanego. Od okoliczności więc najwięcej zależą działania chemiczne i niepodobna bezwzględnie powiedzieć, że taka materya musi działać w ten sposób na inną, bo to zależy od okoliczności, w jakich materye te stykają się z sobą.

Środek płynny, w którym odczyny te się odbywają, wywiera na nie również wpływ znaczny i często się zdarza, że zmieniając przyrodę tego środka wywołujemy odwrotne rozkłady. Bardzo prosty przykład lepiej nam to objaśni. Jeżeli dolejemy kwasu octowego do stężonego roztworu węglanu potażu, to natychmiast bardzo żywe następuje wzburzenie, a jeżeli kwas octowy w stosownej ilości użyty zostanie, to wszystek kwas węglany z węglanu się wydzieli. Odparujmy do suchości utworzony octan potażu, rozpuśćmy go w alkoholu bezwodnym, a przez roztwór przepuśćmy kwas węglany w poprzedniem wydzielony doświadczeniu, spostrzeżemy niebawem osad wzrastający stopniowo i otrzymamy napowrót węglan potażu i kwas octowy.

4) *Jeżeli z pewną solą stykamy kwas, którego punkt wrzenia mało się różni od punktu wrzenia kwasu soli, jeżeli obadwa kwasy są zarówno rozpuszczalne, lub nierozpu-*

*szczalne i jeżeli ich względne do zasady solnej powinowactwa mało się od siebie różnią; to rozkład wtedy tylko nastąpi, kiedy kwas użyty w wielkim będzie nadmiarze w porównaniu z kwasem soli.*

Przepuścimy strumień siarkowodoru przez roztwór węglanu alkalicznego, to rozkład częściowy nastąpi, jeżeli przez długi czas gaz przepuszczany będzie. Jeżeli zaś ilość siarkowodoru będzie daleko większa, aniżeli by go potrzeba było do nasycenia zasady solnej, to rozkład będzie zupełny i wszystek kwas węglany wypędzony. Jeżeli teraz postępujemy odwrotnie, to jest, jeżeli przepuszczamy w wielkim nadmiarze kwas węglany przez roztwór siarku alkalicznego, siarku np. potasu lub sodu, to siarkowodor stopniowo wydzielać się będzie i ostatecznie zamienimy wszystek siarek w węglan. Podobnie, jeżeli przepuszczamy strumień kwasu węglanego przez roztwór wodanu potażu, zmieniamy zasadę alkaliczną w węglan; a naodwrot, strumień pary wodnej przepuszczany przez silnie ogrzany węglan potażu, zamienia go w wodan potażu.

Moglibyśmy bardzo jeszcze mnogie przytoczyć przykłady wskazujące najwyraźniej znakomity wpływ, jaki wywiera masa ciał na odczyny chemiczne.

#### DZIAŁANIE ZASAD NA SOLE.

§ 484. Działanie zasad na sole jest zupełnie podobne do działania kwasów i tu powtórzyć niejako to tylko musimy, cośmy wyżej powiedzieli.

Tu, jak przy kwasach, dwa się przedstawiają wypadki: albo zasada jest takiej samej przyrody, jak zasada wchodząca do składu soli, albo jest różnej przyrody.

W pierwszym razie, albo działanie jest żadne, jak to na przykład ma miejsce przy dodawaniu potażu lub sody do węglanów obojętnych, do siarczanów, do azotanów tychże zasad: albo następuje związek i powstają nowe produkta:

tak się dzieje przy dodaniu naprzykład potażu do dwuwęglanu lub dwusiarczanu potażu. Jeżeli dodawana zasada odmiennéj jest przyrody od zasady solnéj, wtedy następuje rozkład.

1) *Ile razy dodana zasada może z kwasem soli tworzyć związek nierozpuszczalny.*

Dodajmy baryty do roztworu siarczanu potażu lub sody, otrzymamy natychmiast osad siarczanu baryty, a woda, w której pierwszy siarczan był rozpuszczony zawierać teraz w swym roztworze będzie potaż, lub sodę gryzącą. Podobne zjawisko wystąpi, jeżeli dolejemy wody wapiennéj do roztworu węglanu potażu: węglan wapna osiądzie, a w roztworze będzie woda potażu. Zagęszczenie roztworu i temperatura wywierają wpływ wielki na te odczyny. W rzeczy saméj, jeżeli stężony roztwór potażu gryzącego gotować będziemy z krédą sproszkowaną, nastąpi rozkład odwrotny; otrzymamy wapno gryzące i węglan potażu.

Jeżeli dodana zasada nie tworzy związku nierozpuszczalnego z kwasem soli, to rozkład podobnie nastąpi, i przekonamy się (podobnie, jak w § 481; 2), gdzie do roztworu solnego dolewaliśmy kwasu nie dającego osadu), że i tu obiedwie zasady dzielą się kwasem.

Jeżeli naprzykład, do roztworu siarczanu sody dodamy równą mu prawie wagę sody gryzącéj, żadne widoczne nie występuje zjawisko; ale jeżeli mieszaninę tę odparujemy do suchości, albo w próżni, albo za pomocą ciepła i nadmiar alkali wytrawimy alkoholem, to w osadzie pozostałym znajdziemy siarczan potażu i siarczan sody, a w alkoholu rozpuści się potaż i soda gryząca.

Ponieważ alkohol rozpuszcza zarówno sodę, jak i potaż, działanie więc jego nie może wpłynąć na wypadek wzajemnego na siebie działania kwasu i dwóch alkaliów. Doświadczenie więc to okazuje najwyraźniéj, że tu kwas rozdziela swoje działanie na obadwa alkalia, niezależnie od siły skupienia obudwu związków.

2) *Ile razy dodawana zasada jest rozpuszczalna, a zasada soli jest nierozpuszczalna.*

Jeżeli dodajemy nadmiar potażu gryzącego do roztworu siarczanu miedzi, strącamy kłaczkę niebieską, które są wodanem tlenku miedzi; roztwór zaś stosownie odparowany, wykryszaluje siarczan potażu. Toż samo nastąpi, jeżeli dolejemy roztworu potażu gryzącego do stężonego roztworu azotanu wapna; wapno, z powodu małej swój rozpuszczalności, opadnie, a w roztworze pozostanie azotan potażu. Ostatni ten rozkład następuje tylko w roztworach stężonych; jeżeli płyny są zbyt rozcieńczone, zjawisko to nie wystąpi.

3) *Ile razy dodawana zasada jest trwalszą od zasady solnej, tyle razy nastąpi wyłączenie tej ostatniej.*

Taki wypadek przedstawia nam większa część soli amoniakalnych. W rzeczy samej, ogrzewając siarczan amonii, lub salmiak z potażem, sodą, barytą, wapnem, tworzą się siarczany lub chlorki tych zasad, a wszystek amoniak wydziela się pod postacią gazu, jeżeli tylko powyższe zasady w dostatecznej ilości użyte zostały. Działając wapnem na salmiak w § 111, otrzymaliśmy amoniak.

§ 485. 4) *Nakoniec zdarzyć się może, że zasada nierozpuszczalna wypęda ze związku również nierozpuszczalną zasadę.*

Taki zachodzi wypadek przy gotowaniu tlenku srebra z roztworem azotanu miedzi; następuje tu całkowite zastąpienie jednej zasady przez drugą i utworzenie azotanu srebra.

#### DZIAŁANIE WZAJEMNE SOLI NA SIEBIE.

§ 486. Dwie sole zetknięte z sobą albo nie przedstawiają żadnego zjawiska, jeśli się tylko po prostu mieszają; albo też łączą się z sobą w związek więcej złożony, zwany *solą podwójną*.



Taki wypadek ma miejsce, jeżeli dolewamy roztworu siarczanu glinki do roztworu siarczanu potażu lub siarczanu amonii; tym sposobem otrzymujemy siarczany podwójne, znane w sztukach pod nazwą *alunów*, o których składzie i własnościach niżej powiemy.

W wielu razach następuje rozkład w skutek szczególnych wpływów, które musimy zbadać starannie.

Trzeba tu zwrócić uwagę na dwie całkowicie różne okoliczności: albo sole działają na siebie w stanie suchym, przy mniej lub więcej podwyższonej temperaturze, albo odczyn ten następuje w płynie, naprzykład w wodzie.

## R

## DZIAŁANIE WZAJEMNE SOLI DROGĄ SUCHĄ.

§ 487. Jeżeli poddajemy działaniu pewnej temperatury mieszaninę dwóch soli doskonale wysuszonych, to w pewnych okolicznościach sole te łączą się z sobą. Bywa to zwykle wtedy, kiedy obiedwie sole są jednego rodzaju, to jest kiedy mają kwas wspólny; powstają wtedy sole podwójne. Jeżeli sole te w stosunkach równoważnikowych użyte będą, to otrzymamy związki ściśle oznaczone; w przeciwnym razie, sól użyta w nadmiarze, będzie zanieczyszczała utworzony związek. Sposób ten używa się dla otrzymania soli podwójnych, których innym sposobem otrzymać nie można. Jeżeli związek przy takim działaniu zachodzący jest nierozpuszczalny w wodzie, to zetknięcie z wodą żadnej nie wywołuje zmiany; w przeciwnym razie, woda najczęściej niszczy związek i robi z niego prostą mieszaninę, z której przez odparowanie pierwotne sole wydzielić można.

§ 488. Zawsze następuje wzajemny rozkład suchą drogą dwóch soli, ile razy przez wymianę kwasów i zasad tworzy się sól lotniejsza, jak poprzedzające.

Jeżeli ogrzewamy siarczan amonii z solą kuchenną, rozkład nastąpi z powodu utworzenia chlorowodanu amonii, soli daleko lotniejszej, niż siarczan amonii i chlorek sodu.

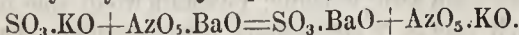
Podobnież, jeżeli ogrzewamy salmiak z węglanem wapna, następuje rozkład i utworzenie węglanu amonii z powodu wielkiej lotności ostatniego. Zobaczymy zaraz, że w tym ostatnim razie, przy współdziałaniu wody, otrzymamy właśnie odwrotny odczyn.

## DZIAŁANIE WZAJEMNE SOLI W OBEC WODY.

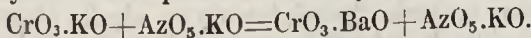
§ 489. *Ile razy po zmieszaniu dwóch roztworów solnych może powstać związek nierozpuszczalny w skutek wymiany kwasów i zasad, do składu tych soli wchodzących; rozkład zawsze następuje.*

*Podobny rozkład spostrzega się i wtedy, kiedy może powstać związek, którego ilość wody zawartej w roztworze zwyczajnym nie jest w stanie rozpuścić.*

Jeżeli zmieszamy rozcieńczone roztwory siarczanu potażu i azotanu baryty, to zaledwie zetknięcie nastąpi, natychmiast opada biały ciężki proszek, który jest siarczanem baryty. Odczyn wyraża się za pomocą równania:

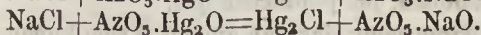
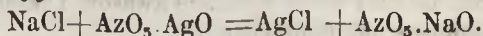


Podobnyż wypadek następuje, jeżeli zamiast siarczanu, użyjemy chromianu potażu. W rzeczy samej:



Roztwór węglanu potażu dolany do roztworu azotanu baryty lub azotanu wapna, utworzyłby zaraz węglan baryty lub wapna w postaci osadu z powodu ich nierozpuszczalności, a płyn zawierałby w roztworze azotan potażu. Bardzo rozcieńczony nawet roztwór chlorku sodu daje natychmiast osad biały w roztworze soli srebra lub tlenku rtęci.

Wykazują to równania :



Jeżeli zmieszamy stężone roztwory siarczanu sody i azotanu wapna, to natychmiast powstaje bardzo obfity osad

siarczanu wapna; w razie nawet, jeżeli roztwory są nasycone, płyn zmieszany może skrzepnąć całkowicie, bo siarczan wapna może w stan stały pewną część wody zamienić. Ale jeżeli używamy bardzo rozcieńczonych roztworów, żaden osad nie następuje, bo siarczan wapna wymaga najwięcej 400 do 500 wag wody dla swego rozpuszczenia. Toż samo nastąpi w razie zmieszania chlorku sodu z azotanem ołowiu: otrzymujemy osad biały, obfity, jeżeli płyny są stężone; przeciwnie mieszanina nie ma się wcale, jeżeli roztwory są rozcieńczone.

§ 490. Lecz co nastąpi, jeżeli zmieszamy z sobą dwa stężone roztwory, jeden chlorku potasu, drugi azotanu sody? Pozornie nic zupełnie; mieszanina zupełnie jasną pozostanie; żadna stała materya z niej się nie wydzieli. Jeżeli płyn odparujemy pod dzwonem maszyny pneumatycznej, to chlorek potasu, mniej od azotanu sody rozpuszczalny, wydzieli się pierwszy, azotan zaś zostanie w ługu pokrystalicznym i może następnie przejść w stan stały przy dalszem parowaniu. Jeżeli zaś płyn za pomocą ciepła stężyć będziemy, to nowe wystąpią zjawiska. W pewnym momencie stężania, z wrzącego roztworu osadza się chlorek sodu pod postacią kryształów, płyn zaś jasny z wierzchu zlany, po ostudzeniu, osadza azotan potażu. Czyż z doświadczenia tego wnioskować należy, że przez mieszaninę chlorku potasu i azotanu sody powstaje rozkład, a parowanie na ogniu rozdziela tylko utworzone produkta? Oczywiście nie. Chlorek sodu wydzielił się, bo ze wszystkich produktów, jakie przez działanie użytych soli na siebie powstać mogą, jest on najmniej rozpuszczalnym, a rozpuszczalność jego nie wzrasta znacznie za podwyższeniem temperatury; niezbędnie więc nastąpić musi, że siła krystalizacji wywołuje tu wydzielenie tego związku. Ponieważ zaś, rozpuszczalność azotanu potażu szybko wzrasta w miarę podwyższania temperatury, w zwyczajnej zaś jest bardzo mała, siła więc krystalizacji wydziela azotan potażu z płynu w miarę jego stygnięcia.

Z tego pojmujemy, że roztwory nie działające na siebie w temperaturze zwyczajnej, mogą działać na siebie i wza-

jemnie się rozkładać stosownie do stopnia ich ogrzania lub oziębienia. Zagęszczając roztwór ciepłem widzieliśmy, że chlorek potasu i azotan sody działają wzajemnie na siebie i dają produkt ważniejszy, posiadający wyższą handlową wartość, azotan potażu. Zobaczymy zaraz, że przez obniżenie temperatury można dojść do podobnych rozkładów i jak korzystną jest znajomość linii krzywych, wyrażających rozpuszczalność soli, ze względu na taniość otrzymania niektórych użytecznych produktów przy pomocy tańszych masyj.

Długo otrzymywano i dziś otrzymuje się jeszcze siarczan sody w przemyśle, działając na gorąco kwasem siarczanym na chlorek sodu (zwyczajną sól kuchenną), co wymaga razem współdziałania i kwasu siarczanego i opału. Tymczasem z badań P. Balard wynika, że siarczan sody otrzymać można bez kwasu siarczanego, bez żadnego wydatku na paliwo. Dla rozwiązania tego zadania, dosyć jest poddać działaniu temperatury niższej od zera wody pokrystaliczne bagien solankowych, czyli płyn, z którego osiadła przez samowolne parowanie większa część chlorku sodu; wody te bowiem zawierają chlorek sodu i siarczan magnezyi. W rzeczy samej, jeżeli zmieszamy stężone roztwory chlorku sodu i siarczanu magnezyi, żadne się nie objawia zjawisko; ale jeżeli mieszaninę tę silnie ostudzimy, to wkrótce wydzielają się z niej kryształy siarczanu sody osiadające na ścianach naczynia. Jeżeli więc wyżej wspomniane wody pokrystaliczne sprowadzimy do niegłębokich, gliną wyłożonych zbiorników, będziemy mogli za nastaniem zimy otrzymać znaczne ilości siarczanu sodu.

Z tych doświadczeń widzimy, że gdybyśmy znali względną rozpuszczalność rozmaitych soli, moglibyśmy łatwo a priori wyznaczyć warunki, w których roztwory solne umieścić należy dla otrzymania pewnych korzystnych związków.

§ 491. Widzieliśmy, jak przez podwyższenie lub niżenie temperatury, tworzyły się produkta nowe skutkiem rozmaitych wymian; cóż jednak ostatecznie następuje, jeżeli



mięszamy z sobą dwa roztwory solne, a żaden nie powstaje osad? Czy utworzyły się nowe związki, czy też sole pierwiastkowe tworzą tylko prostą mieszaninę z sobą? Na pierwszy rzut oka zdaje się to trudnym do oznaczenia. Przypuśćmy naprzykład, że mięszamy z sobą siarczan magnezyi i chlorek sodu; rozbiór okazuje w cieczy obecność sodu i magnezu, kwasu siarczanego i chloru: ale jak te ciała są ugrupowane, to tylko głębsze może wykazać badanie.

Że przez wyparowanie lub oziębienie nastąpił pewien rozkład, to nie należy jeszcze ztąd wnosić, że rozkład ten dokonał się w mieszaninie, bo przez samo to podwyższenie lub zniesienie temperatury, stanęliśmy w nowych warunkach.

§ 492. Z tém wszystkiém są wypadki, że jakkolwiek po zmieszaniu roztworów żaden się nie wydziela związek, to wszelako z pewnością wnioskować można, że sole oddziaływały wzajemnie na siebie; tak naprzykład, jeżeli występuje łatwe do spostrzeżenia zabarwienie. I tak, jeżeli mięszamy roztwór octanu potażu zupełnie bezbarwny z rozcieńczonym roztworem siarczanu tlenku żelaza przedstawiającym ledwie wyraźną niebiesko-zieloną barwę, to po zmieszaniu pojawia się barwa ciemno-brunatna, właściwa octanowi żelaza; nadto, siarkowodor osadza natychmiast z roztworu takiego czarny osad siarku żelaza, co następuje zawsze, kiedy gazem tym działamy na octan żelaza, a nigdy nie bywa z siarczanem tej zasady. W tym więc razie najmniejsza nie pozostaje wątpliwość; z zetknięcia dwóch soli wynika rozkład wzajemny, jakkolwiek żadna przytém nierozpuszczalna nie powstała materya. Toż samo ma miejsce mięszając roztwory chlorku sodu i siarczanu miedzi: pierwszy jest bezbarwny, drugi pięknie niebieski; za ledwie mięszanina nastąpi, a płyn przybiera barwę zieloną wskazującą utworzenie chlorku miedzi, którego zresztą obecność w roztworze łatwo okazać odczynnikami.

Z dwóch tu przytoczonych faktów wnioskować możemy, że koniecznie coś podobnego zachodzić musi przy zmieszaniu roztworów nie mogących tworzyć żadnego barwnego związku, ani dających żadnego produktu stałego. Dzięki

nowszym badaniom P. Malaguti, dziś łatwo kwestyą tę rozwiązać.

§ 493. Berthollet, w swęj *Statyce chemicznęj* (rozdział II, stron . 75) powiada, że jeżeli dodamy kwasu do roztworu soli obojętnęj, to kwas ten działa wspólnie z kwasem soli na jęj zasadę stosunkowo do swęj massy, jakby poprzedni związek nie istniał weale.

Ztąd wynika koniecznie, że ilość kwasu potrzebnego do tego podziału, musi być tém większa, im kwas jest słabszy i jeżeli obadwa kwasy posiadają równą siłę, to wtedy podziela się zasadą stosunkowo do liczby swych równoważników. Rozkład więc jaki zachodzi pomiędzy roztworami dwóch soli, z których nie nie osiada, musi być większy, kiedy najmocniejszy kwas i zasada nie były z sobą pierwiastkowo połączone; i że jeżeli wszystko ma się odbyć tak, jakby żadne poprzednio nie istniały związki, to dwa odwrotne doświadczenia dadzą tenże sam wypadek: co się znaczy, że gdybyśmy współczynnikiem oznaczyli ilości soli rozłożonych w dwóch parach solnych złożonych z tychże samych elementów, lecz odwrotnie ugruppowanych, dwa współczynniki dopełniałyby się wzajemnie. Przykład lepiej nam to objaśni, a dla uniknienia wszelkiego nieporozumienia, powiemy tu, że przez *współczynnik rozkładu* P. Malguti rozumie ilość równoważnikową dwóch soli wzajemnie się rozkładających.

Przypuśćmy że sole działające na siebie w pierwszym razie są:

Octan potażu	}	pierwsza para solna;
Azotan ołowiu		

w drugim

Octan ołowiu	}	druga para solna.
Azotan potażu		

Otóż znajdujemy, że w pierwszym razie współczynnik rozkładu wyraża się liczbą 92, kiedy w drugim oznacza się 1 czbą 9. Odnosząc dwie te liczby do 100 widzimy, że rzeczywiście spełniają się one prawie.

Doświadczenie to oczywiście dowodzi, że w pierwszej parze tworzy się  $\frac{92}{100}$  azotanu potażu, kiedy w drugiej parze tylko  $\frac{9}{10}$  azotanu potażu się rozkłada: co najwyraźniej stwierdza to, cośmy wyżej powiedzieli, a mianowicie że najwyższe współczynniki rozkładu odnoszą się w ogóle do par solnych, w których kwas i zasada, mające najpotężniejszą siłę chemiczną, są początkowo rozdzielone w dwóch solach parę stanowiących; i że następnie naturalnym wynikiem odwrotny wypadek spostrzegamy w parach, w których jedna z soli zawiera kwas i zasadę mające najznacniejszą siłę chemiczną.

Następująca tablica wskazuje najwyraźniej to cośmy tu powiedzieli:

Pary solne, których współczynnik rozkładu wyższy jest nad 50 stopni.

Nazwisko soli.	Symbol.	Współczynnik.
Octan potażu . . .	$KO_2.C_4H_5O_2$	} 92,00
Azotan ołowiu . . .	$PbO.AZO_5$	} 84,00
Chlorek potasu . .	$KCl$	
Siarcezan cynku . .	$ZnO.SO_3$	} 84,00
Octan baryty . . .	$BaO.C_4H_5O_2$	} 77,00
Azotan ołowiu . . .	$PbO.AZO_5$	
Chlorek sodu . . .	$NaCl$	
Siarcezan cynku . .	$ZnO.SO_3$	} 72,00
Octan potażu . . .	$KO_2.C_4H_5O_2$	} 67,00
Azotan stroncyany .	$SrO.AZO_5$	
Octan stroncyany .	$SrO.C_4H_5O_2$	} 65,5
Azotan ołowiu . . .	$PbO.AZO_5$	
Octan potażu . . .	$KO_2.C_4H_5O_2$	} 62,00
Siarcezan sody . . .	$NaO.SO_3$	
Chlorek potasu . .	$KCl$	
Siarcezan manganu .	$MnO.SO_3$	} 58,00
Ohlorek potasu . .	$KCl$	
Siarcezan magnezyi .	$MgO.SO_3$	} 56,00
Chlorek sodu . . .	$NaCl$	
Siarcezan magnezyi .	$MgO.SO_3$	} 54,50

Pary solne, których współczynnik rozkładu niższy jest od 50 stopni.

Nazwisko soli.	Symbol.	Współczynnik.
Octan ołowiu . . .	$PbO.C_4H_5O_2$	} 9,0
Azotan potażu . . .	$KO.AZO_5$	
Chlorek cynku . . .	$ZnCl$	
Siarcezan potażu . .	$KO.SO_3$	} 17,6
Octan ołowiu . . .	$PbO.C_4H_5O_2$	} 22,0
Azotan baryty . . .	$BaO.AZO_5$	
Chlorek cynku . . .	$ZnCl$	
Siarcezan sody . . .	$NaO.SO_3$	} 29,0
Octan stroncyany .	$SrO.C_4H_5O_2$	} 36,0
Azotan potażu . . .	$KO.AZO_5$	
Octan ołowiu . . .	$PbO.C_4H_5O_2$	} 33,0
Azotan stroncyany .	$SrO.AZO_5$	
Octan sody . . . . .	$NaO.C_4H_5O_2$	} 36,5
Siarcezan potażu . .	$KO.SO_3$	
Chlorek manganu .	$MnCl$	
Siarcezan potażu . .	$KO.SO_3$	} 42,5
Chlorek magnezu . .	$MgCl$	
Siarcezan potażu . .	$KO.SO_3$	} 43,0
Chlorek magnezu . .	$MgCl$	
Siarcezan sody . . .	$NaO.SO_3$	} 45,8



§ 494. Dulongowi również winniśmy ciekawe doświadczenia nad działaniem wzajemnym na siebie soli nierozpuszczalnych i rozpuszczalnych. Z badań tego uczonego wynika, że ile razy zasada soli nierozpuszczalnej może z kwasem soli rozpuszczalnej tworzyć związek nierozpuszczalny silną posiadający spójność, tyle razy rozkład następuje. Taki wypadek przedstawiają nam siarczan baryty, stroncyany i ołowiu, fosforany i arseniany baryty, stroncyany i wapna i t. p. jeżeli je gotujemy z roztworem węglanu potażu lub sody. W rzeczy samej, rozbiór osadu okazuje po pewnym przeciągu wrzenia, że w nim znajduje się węglan baryty, stroncyany lub wapna, a płyn zawiera siarczany, fosforany lub arseniany potażu lub sody. Żeby jednak rozkład był zupełny, potrzeba przy solach powyższych użyć wielkiego nadmiaru węglanu alkalicznego. Odwrotne zjawisko występuje, jeżeli gotujemy węglany baryty, stroncyany lub wapna z siarczanami potażu lub sody.

W rzeczy samej, jeżeli ogrzewamy węglan baryty z roztworem siarczanu potażu, wywięzuje się przytém nieco kwasu węglanego, część węglanu przechodzi w siarczan, a płyn zawiera węglan potażu. Jeżeli węglan baryty jest w nadmiarze, odczyn w pewnej chwili ustaje, jakkolwiek w roztworze znajduje się nadmiar siarczanu potażu. Skoro równowaga nastąpiła, można nową ilość węglanu baryty rozłożyć, dodając pewną ilość siarczanu potażu, ale rozkład zawsze jest niezupełny. Jeżeli w doświadczeniu poprzedzającym węglan baryty zastępujemy węglanem stroncyany lub wapna, łatwo jest przekonać się, że rozkład na różnym zatrzymuje się punkcie.

§ 495. Według Dulonga, powód zjawisk tych leży w rozmaitym stopniu skupienia, właściwego każdej nierozpuszczalnej soli. Łatwo pojąć, powiada on, że siła skupienia dwóch soli równie nierozpuszczalnych może być rozmaita; i że jeżeli przez wymianę pierwiastków soli rozpuszczalnej z pierwiastkami soli nierozpuszczalnej, może utworzyć się sól nierozpuszczalna posiadająca większą jeszcze spójność, sól ta niezbędnie się utworzy. Gdybyśmy więc potrafili oce-

nić rozmaite stopnie spójności właściwej każdej nierozpuszczalnej soli, jak oceniamy stopnie rozpuszczalności soli rozpuszczalnych, to moglibyśmy naprzód wnioskować o rozkładzie soli łączących powyższe warunki, tak łatwo, jak wnioskujemy o rozkładzie soli rozpuszczalnych. Wypadki rozkładu węglanów nierozpuszczalnych solami rozpuszczalnymi dostarczają nam prostego środka, służącego do ocenienia jeżeli nie bezwzględnego natężenia siły spójności, to przynajmniej do poznania różnic, jakie sole nierozpuszczalne w tym względzie przedstawiają.

Skoro sól rozpuszczalna przestaje rozkładać węglan nierozpuszczalny, wtedy istnieje równowaga pomiędzy siłą z jaką sól nierozpuszczalna usiłuje się strącić, a nadmiarem alkali wywiązany w roztworze; ztąd wynika, że im dążność ta do strącenia będzie większa, tem nadmiar wydzielającego się alkali będzie większy. Gdybyśmy więc wyznaczyli dla każdej soli nierozpuszczalnej stosunek, istniejący pomiędzy ilością soli powstałej a ilością całkowitą, która utworzyłaby się mogła przez całkowite strącenie kwasu, porównywając rozmaite stosunki otrzymane dla wszystkich soli utworzonych z tą samą zasadą, łatwo byśmy wywnioskowali skalę ich spójności; a z miejsca, jakieby dana sól w skali tej zajmowała, wnieśćbyśmy potrafili, jakie sole rozpuszczalne rozłożyćby ją mogły.

Doświadczenia Dulonga są tylko szczególnym przypadkiem ogólnego prawa, spostrzeżonego przez P. Malaguti, a dotyczącego wzajemnego na siebie działania soli rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych, jakiegokolwiek przyrody będzie ich kwas i zasada.

Jeżeli poddamy wrzeniu roztwór soli zawierającej w zawieszeniu drugą sól nierozpuszczalną, a obiedwie sole żadnego wspólnego nie zawierają elementu, to trzy koniecznie przedstawiać się muszą wypadki:

- 1) Albo nie będzie żadnego działania;
- 2) Albo nastąpi rozkład zupełny;
- 3) Albo nastąpi rozkład cząstkowy.

Jeżeli w pewnym przypadku niema działania, to przy odwrotnem doświadczeniu działanie będzie zupełne, i wzajemnie; jeżeli w szczególnej okoliczności rozkład będzie zupełny, to w doświadczeniu odwrotnem wcale rozkładu nie będzie; nakoniec, jeżeli w pewnym doświadczeniu rozkład będzie cząstkowy, to w odwrotnym podobnie cząstkowo wystąpi. Dwa pierwsze przypadki wchodzą w zakres ogólnych praw chemii, ostatni jednak przedstawia bardzo ciekawe wyjątki.

Dulong, jakeśmy wyżej powiedzieli, za przyczynę zjawisk tych podaje spójność, a więc przyjmuje, że jeżeli sól nierozpuszczalna jest mniej lub więcej rozłożona przez sól rozpuszczalną, to to pochodzi ztąd, że ta spójność jest większą, niż spójność nowej soli nierozpuszczalnej, która ma się utworzyć.

P. Malaguti powód tych rozkładów przypisuje powinowactwu, opierając zdanie swoje na mnogich faktach, których szczegółów niepodobna nam podać w zakresie niniejszego dzieła i po które odsyłamy do znakomitej jego rozprawy (*Annales de Chimie et de Physique*, tom LI, str. 328).

W rzeczy samej, ażeby cząsteczki jednorodne tworzące się soli nierozpuszczalnej pojawiły się, potrzeba, ażeby pierwiastki składowe tychże cząsteczek połączyły się z sobą, co tylko w skutek powinowactwa nastąpić może.

Z drugiej strony, trudno sobie objaśnić, dla czego skoro raz nastąpi rozkład pomiędzy solą rozpuszczalną a nierozpuszczalną, rozkład ten nie miałby być zupełny; i w rzeczy samej, jeżeli jakimś stosownym sposobem potrafimy wyłączać z mieszaniny obiedwie nowe sole w miarę ich powstawania, to sole pierwotne, znajdując się ciągle w tych samych pomiędzy sobą stosunkach równoważnikowych, będą się dalej rozkładały aż do ostatniej cząsteczki.

Ale jeżeli utworzone sole pozostawiamy w mieszaninie, to działanie wkrótce ustaje i wrzenie przedłużane ożywić go nie jest w stanie, co łatwo pojmujemy, nowe bowiem utworzone sole wywierają z kolei wpływ rozkładowy i koniecznie nastąpić musi chwila, w której ilość rozkładającej się

soli nierozpuszczalnój zrówna się z ilością tworzącą się tej-  
 że samej soli nierozpuszczalnej, a ztąd działanie ustanie.  
 Dulong nie otrzymał w rzeczy samej najmniejszego śladu  
 rozkładu gotując węglan potażu i siarczan potażu z siarcza-  
 nem baryty. Henryk Rose i Malaguti fakt ten całkowicie  
 stwierdzili. Można więc przyjąć, że we wzajemnem na sie-  
 bie soli rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych działaniu,  
 przychodzi chwila w której zachodzi zupełna równość po-  
 między ilościami równoważnikowemi rozkładających się soli  
 a ilościami równoważnikowemi tworzących się, i to właśnie  
 zrównanie a nie spójność sprowadza koniec odczynu.

P. Malaguti jako wniosek ze swych badań wyprowadza,  
 że wzajemne soli rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych na  
 siebie działanie, nie różni się istotnie od działania soli roz-  
 puszczalnych, i że jeżeli w większej liczbie przypadków  
 współczynniki rozkładu dostarczone przez dwie pary solne  
 zawierające też same pierwiastki, lecz odwrotnie rozdziel-  
 one, nie spełniają się, to pochodzi to od owych przyczyn, któ-  
 re zowią *spójnością, nierozpuszczalnością, przyleganiem;*

Że główną przyczyną wstrzymującą rozkład pary solnej  
 jest wzajemne działanie nowych soli, tworzących się przez  
 rozkład pierwszy;

Że postęp rozkładu pary solnej nie tylko nie jest propor-  
 cyonalny do długości wrzenia, ale że wyraża się linią krzy-  
 wą, której wklęsłości tém są większe, im współczynnik roz-  
 kładu jest niższy;

Że rozkład dwóch par solnych daje najczęściej stosunki  
 dopełniające się wzajemnie skoro pary mieniają się swemi  
 elementami;

Że wypadki wzajemnego działania soli rozpuszczalnych  
 i nierozpuszczalnych nie zależą istotnie ani od względnej  
 spójności, ani od względnej nierozpuszczalności tak soli,  
 które się rozkładają jak i nowo powstających;

Że nakoniec ogólny fakt wzajemnego rozkładu soli nie-  
 rozpuszczalnych i soli rozpuszczalnych jest tylko szczegól-  
 nym przypadkiem powszechnego przyrodzonego prawa,  
 mocą którego, ile razy dwa układy cząsteczkowe działają



na siebie, ich elementa zawsze dążą do utworzenia nowych układów o trwalszej równowadze.

§ 496. Jeżeli niezaprzeczoną jest rzeczą, że w największej liczbie przypadków, w których rozkład dwóch soli odbywa się wśród wody, powinowactwo tego płynu do rozpuszczonej soli nic niejako nie znaczy w stosunku do spójności wywołującej rozkład, wszelako tego stosować nie można do wszystkich soli i do wszystkich rozczywników. Tak według świeżych doświadczeń P. Chevreul, wysuszony szczawian wapna może być całkowicie rozłożony roztworem wodnym azotanu srebra, nawet na zimno, skoro obiedwie sole użyte będą w stosunku równoważnikowym. Jeżeli więc ze znakomitym tym uczonym przyjmiemy, że powinowactwo obojętnego rozczywnika do nowych mających się utworzyć soli, wywiera wpływ pewien na to zjawisko, to pojmujemy, że ponieważ powinowactwo wody do azotanu wapna jest większa niż do azotanu srebra, rozkład więc nastąpić musi. Prosty ten sposób zapatrywania się objaśnia, jakim sposobem prawo Bertholleta nie służy w razach, w których powinowactwo rozczywnika działa z pewną siłą na obadwa bezpośrednie elementa soli.

Ogólne te uwagi zakończymy wykazem treściwym charakterów, za pomocą których możemy odróżnić przyrodę kwasów zawartych w pewnej soli lub rodników prostych wchodzących do związku prostego.

#### C H L O R K I.

§ 497. Związki te przedstawiają charakterystyczne własności pozwalające je bardzo łatwo odróżnić. I tak, w stanie stałym, traktowane najmocniejszym kwasem siarczanym, wydzielają gaz bezbarwny dający gęste dymy w powietrzu, posiadający woń charakterystyczną. Dodając do mieszaniny tej szczyptę dwutlenku manganu, otrzymujemy gaz żółto-zielonawy odrębnej woni, niszczący szybko barwniki or-

ganiczne, przedstawiający jednym słowem wszystkie właściwości chloru.

Jeżeli są rozpuszczone w wodzie, to dodanie kilku kropeł azotanu srebra daje w nich osad biały białkowaty, całkowicie w kwasach nierozpuszczalny, w świetle barwiący się szybko na jasno-fioletowo, ostatecznie na brunatno-fioletowo. Osad ten zupełnie nierozpuszczalny w wodzie czystej czy zakwaszonej, rozpuszcza się jak najłatwiej w amonii.

## B R O M K I.

§ 498. Traktowane stężonym kwasem siarczanym związki te, jeżeli są w stanie stałym, wydzielają gaz z mocną kwaśną wonią, wydający w powietrzu gęste białe dymy jak chlor; ale gaz ten przedstawia zawsze zabarwienie czerwono-brunatne, które pochodzi od pary bromu. Ilość tej pary zwiększa się, jeżeli do mieszaniny dodamy szczyptę dwutlenku manganu.

Jeżeli bromki znajdują się w roztworze, to dodanie kilku kropeł azotanu srebra tworzy osad biało-żółtawy, barwiący się pod wpływem światła natychmiast brunatno, nierozpuszczalny jak poprzedni w kwasach, ale rozpuszczający się łatwo w amonii.

## J O D K I.

§ 499. Nalewając stężonego kwasu siarczanego na jodek krystaliczny, otrzymujemy gaz kwaśny zmieszany z obfitymi fioletowymi dymami, co pochodzi od łatwego rozkładu kwasu jodowodorowego stężonym kwasem siarczanym.

Jeżeli jodek jest rozpuszczony, to dodanie do roztworu kilku kropeł azotanu srebra tworzy osad jasno żółty nie zmieniający się w świetle, nierozpuszczalny w kwasach, nierozpuszczalny również w amonii, która tylko pozbawia go

żółtej barwy i nadaje mu białą. Chlor przepuszczany bulkami do roztworu jodku rozkłada go, strącając proszek brunatny bardzo wyraźnych własności. Jeżeli jodek przedstawia bardzo rozcieńczony roztwór, to dosyć dodać do niego roztworu mączki, następnie przepuścić ślady chloru, a płyn przybiera natychmiast niebieską charakterystyczną barwę.

## F L U O R K I.

§ 500. Związki te tém się łatwo poznają, że traktowane kwasem siarczanym najmocniejszym wydzielają gaz kwaśny, który natychmiast szkło nagryza. Nadto, jeżeli dodamy do nich pewną ilość materii krzemionkowej, i traktujemy kwasem siarczanym, to wydziela się gaz rozkładający się w zetknięciu z wodą i dający osad galaretowatej krzemionki.

## C Y A N K I.

§ 501. Traktowane kwasem siarczanym lub kwasem chlorowodornym, związki te wydzielają kwas cyanowodorny, łatwy swoją wonią do odróżnienia. Dolewając do ich roztworów soli tlenku żelaza, otrzymujemy osad biało-żółtawy, który traktowany potażem i solami tlenniku żelaza, przechodzi po oblanii go kwasem chlorowodornym w proszek błękitny bardzo ciemny, który jest błękitem pruskim.

## S I A R K I.

§ 502. Siarka z metalami tworzy bardzo liczne związki. Metale pięciu klas ostatnich dają jednosiarki i wielosiarki. Metale klasy pierwszej tworzą nadto jeszcze siarkowodany siarków. Wskazaliśmy w § 453, jakim sposobem odróżnić je można jedne od drugich.

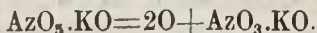
## F O S F O R K I.

§ 503. Fosforki metalów pierwszej klasy w zetknięciu z wodą wydzielają fosforowodor samowolnie zapalny. Fosforki metalów pięciu klas ostatnich, ogrzewane z potasem, odstępują mu swego metalu, a fosforek alkaliczny ztąd wynikły, traktowany wodą, wydziela jak wyżej fosforowodor zapalny samowolnie.

## A Z O T A N Y.

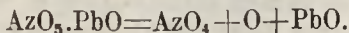
§ 504. Wszystkie azotany obojętne są rozpuszczalne. Wszystkie rozkładają się ciepłem, ale sposób rozkładu nie dla wszystkich jest jednakowy i zależy od przyrody zasady.

Azotany alkaliczne wydzielają trzecią część wszystkiego tlenu, jaki zawierają i dają w osadzie azotony:



Mocniej ogrzewane, dają mieszaninę tlenu z azotem, a w osadzie tlenek alkaliczny. Opierając się na tym odczynie, otrzymujemy, jak to później zobaczymy, barytę gryzącą.

Azotany innych klas rozkładają się w daleko niższej temperaturze, dając tlenek jako pozostałość:



Azotany dwóch klas ostatnich, stosownie ogrzewane, dają w osadku czysty metal.

Łatwo pojąć, że z powodu łatwego rozkładu, sole te rzucone na węgle zarzące topią się, a ogrzewane z węglem wybuchają. Ogrzewane ze stężonym kwasem siarczanym rozkładają się wydzielając białe, bardzo ostre dymy. Jeżeli do mieszaniny dodamy niewielką ilość otocznym miedzianych, to wydziela się dwutlenek azotu, który w zetknięciu z tlenem powietrza przechodzi w dymy czerwone.



Jeżeli azotan znajduje się w roztworze w małej ilości, to łatwo go wykryć maczając w płynie pręcik szklany i puszczając płyn ten kroplami w kieliszek zawierający roztwór siarczanu tlenku żelaza w czystym i stężonym kwasie siarczanym; wkrótce występuje różowe zabarwienie, jeżeli azotan w małej jest ilości, lub brunatne, jeżeli go jest więcej. Łatwo zrozumieć ten odczyn: kwas azotny odstepuje  $\frac{3}{5}$  swego tlenu części tlenku żelaza z siarczanu, a sam zamienia się w dwutlenek azotu, który zostaje pochłonięty i daje związek wyżej wymieniony.

## A Z O T O N Y.

§ 505. Azotony rozkładają się, jak azotany, pod wpływem ciepła; jak ostatnie, topią się na węglach i wybuchają ogrzewane z proszkiem węgla. Wszelako łatwo je odróżnić od azotanów tém, że traktowane kwasem siarczanym, czy w stanie stałym, czy w roztworach, wydzielają natychmiast dymy czerwone.

## FOSFORANY, PYROFOSFORANY i METAFOSFORANY.

§ 506. Tylko fosforany, pyrofosforany i metafosforany potażu, sody i amonii są rozpuszczalnymi w wodzie; inne nie są rozpuszczalne, ale łatwo się rozpuszczają w wodzie zaostrożonej kwasem chlorowodorowym lub azotnym. Traktowane kwasem siarczanym, nie objawiają żadnego widomego odczynu. Nie redukują soli rtęci i srebra. Ogrzane w temperaturze hutniczej, rozkładają się, jeżeli są zmieszane dokładnie z kwasem bornym i węglem, wydzielając parę fosforu. Odczyn pozwalający je wykryć najłatwiej, polega na ogrzaniu ich na sucho z kawałkiem potasu; tworzy się wtedy fosforek alkaliczny, którego obecność wy-

krywa się traktowaniem wodą, wtedy bowiem wydziela się fosforowodor samowolnie zapalny.

Co się tycze fosforanów, pyrofosforanów i metafosforanów, to jeden od drugiego odróżnia się wydzielając kwas i wprowadzając odczyny, któreśmy wskazali w § 132.

## F O S F O R O N Y.

§ 507. Fosforony poddane działaniu ciepła przechodzą w fosforany w ciemnej czerwoności, wydzielając wodor zmieszany z fosforowodorem. Działanie objaśnia się łatwo rozkładem wody składowej, jaką sole te zawierają.

Fosforony nadto redukują pewną liczbę tlenków metalicznych, a mianowicie tlenek rtęci i srebra. Działanie lepiej się odbywa, jeżeli płyn jest kwaśny.

## P O D F O S F O R O N Y.

§ 508. Podfosforony przechodzą jak sole poprzednie, pod wpływem ciepła, w fosforany, wydzielając jak tamte mieszaninę czystego wodoru i fosforowodoru. Różnią się od nich tém, że roztwory ich nawet obojętne nie strącają soli barytowych, kiedy fosforony obojętne natychmiast dają osad w tym razie.

## A R S E N I A N Y.

§ 509. Kwas arsenny w swych własnościach chemicznych przedstawia najwyraźniejsze podobieństwo do kwasu fosforowego. Arseniany i fosforany są do siebie podobne nie tylko odczynami, ale jeszcze postacią i jednokształtnością dwóch soli potażowych jest tak zupełna, że kryształy ich odróżnić można małą tylko różnicą w wartości kątów.

Ciepło nie działa na arseniany obojętne o bardzo silnej zasadzie; ale jeżeli sól zawiera nadmiar kwasu, albo jeżeli zasada jej jest słaba, to wypalenie zamienia ją na sól zasadową a jednocześnie wydziela się mieszanina tlenu i kwasu arsenawego, pochodząca z rozkładu w części kwasu arsennego.

Ogrzewane silnie z kwasem bornym, wydzielają również mieszaninę kwasu arsenawego i tlenu; jeżeli do soli dodamy proszku węgla, to wydziela się kwas węglany, a nalot arsenu pod postacią błyszczących pierścieni osiada na zimnych ścianach rurki. Przyrząd Marsha pozwala wykryć obecność arsenu.

Arseniany rozpuszczone w wodzie, dają z azotanem srebra ceglasty osad, którego odcień bywa różny wedle stopnia rozdrobnienia i który łatwo się w nadmiarze kwasu rozpuszcza; dla tego zubożenie płynu przed dodaniem azotanu srebra konieczną jest rzeczą.

## A R S E N I O N Y.

§ 510. Arseniony podobnie jak arseniany ogrzewane z kwasem bornym i węglem dają nalot błyszczący. W przyrządzie Marsha dają również plamy arsenikalne.

Łatwo się je odróżnia od arsenianów za pomocą siarkowodoru. Traktowane w rzeczy samej tym odczynnikiem, dają natychmiast osad żółty aury pigmentu, kiedy z arsenianami tworzy się osad dopiero po długim przeciągu czasu.

Prócz tego arseniony obojętne dają z solami srebra osad żółty, a z solami miedzi osad zielony (zielen Scheelego).

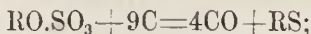
Kwas azotny działa nakoniec na arseniony z wydzieleniem dymów czerwonych; nic zaś podobnego nie dzieje się z arsenianami.

## S I A R C Z A N Y.

§ 511. Siarczany są niezmiernie trwałe, jeżeli zasada ich jest silna. Trwałość kwasu siarczanego odróżnia te sole od bardzo wielu innych związków, jak chlorki, bromki, jodki, azotany, azotony i t. p., które traktowane kwasem siarczanym wydzielają pary kwaśne, kiedy nic podobnego nie bywa przy siarczanychach.

Kwasy fosforowy, borny i krzemny rozkładają siarczany w czerwoności; wydziela się wtedy kwas siarczany; albo, jeżeli temperatura zbyt jest wysoka, produkta jego rozkładu: kwas siarkawy i tlen.

Ogrzewane z węglem, wszystkie siarczany rozkładają się; siarczany metalów pierwszej grupy dają w reszcie siarek:



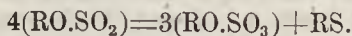
inne dają albo siarek, tlenek, albo metal, jeżeli temperatura dostatecznie jest wysoka. Doświadczenie na małą skalę wykonać można umieszczając mieszaninę w wydrążeniu węgla, na które kieruje się płomień dmuchawki. Jakkolwiek jest przyroda siarczanu, można go zawsze sprowadzić do postaci siarczanu alkalicznego dodając do mieszaniny węglanu potażu. Pozostałość traktowana kwasem wydaje charakterystyczną woń siarkowodoru.

Nakoniec, jeżeli siarczan jest rozpuszczalny, to dolewając chlorku barytu lub azotanu baryty do jego roztworu, otrzymamy natychmiast osad biały; wprowadzić fosforany, arseniony, arseniany, dają w tych samych okolicznościach osad podobny, ale ten ostatni rozpuszcza się w nadmiarze kwasu chlorowodorowego, czego siarczany nie robią. Nadto, osad ten poddany wypaleniu z węglem, przechodzi w siarek barytu, dający się odróżnić wonią jaj zgnitych przy oblaniu jakimkolwiek kwasem.



## S I A R K O N Y.

§ 512. Siarkony utworzone przez metale pierwszej klasy rozkładają się, jeżeli je bez przystępu powietrza ogrzewać będziemy, na siarczan i siarek:



Jeżeli odpowiedni siarczan sam się przez ciepło rozkłada, to redukcya jest zupełniejsza, wszystek kwas wypędzony zostaje i zasada samą pozostaje.

Siarkan traktowany mocnym nie utleniającym kwasem, jak naprzykład kwas siarczany lub kwas chlorowodorny, wydziela kwas siarkawy dający się łatwo poznać ze swęj woni. Charaktery te ściśle odróżniają siarkony od siarczanów.

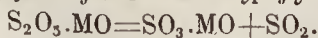
Rozpuszczone w wodzie siarkony traktowane ciałem utleniającem, jak naprzykład kwasem azotnym lub chlorem, przechodzą w siarczany.

## P O D S I A R C Z A N Y.

§ 513. Wszystkie podsiarczany są rozpuszczalne w wodzie. Dolewając kwasu siarczanego do roztworu jakiegokolwiek podsiarczanu, wydzielamy kwas podsiarczany bez najmniejszego widomego rozkładu; jeżeli temperaturę podwyższymy, kwas podsiarczany rozkłada się na kwas siarczany i siarkawy.

Ciała utleniające, jak kwas azotny i chlor, szybko zmieniają je w siarczany.

Roztwory ich nie dają żadnego osadu z solami baryty. Ogrzewane nakoniec rozkładają się pozostawiając w osadzie siarczan i wydzielając kwas siarkawy, łatwo wonią odróżnić się dający. Objasnia to następujące równanie:



## C H L O R A N Y.

§ 514. Chlorany, podobnie jak i azotany wybuchają rzucone na węgle zarzące; wybuch jest daleko żywszy, jak przy saetrze. Różnią się jeszcze tém od azotanów, że pozostałość nie działa na lakmus, kiedy produkt działania węgla na azotany przywraca błękitną barwę zczerwienionemu lakmusowi. Zmieszane z ciałami palnymi, gwałtownie wybuchają albo przez uderzenie, albo przez podwyższenie temperatury. Ciepło rozkłada chlorany alkaliczne na tlen, który się wydziela i chlorek pozostający w osadzie. Inne chlorany wydzielają mieszaninę tlenu i chloru, a pozostałość jest tlenochlorkiem.

Traktowane kwasem siarczanym, wydzielają gaz żółty, który jest kwasem podchlornym, łatwo odróżnić się dającym z powodu silnego wybuchania przy niewielkiem podwyższeniu temperatury. W czystym stanie, chlorany nie dają osadu z azotanem srebra, przeciwnie po wypaleniu dają bardzo obfity osad.

## N A D C H L O R A N Y.

§ 515. Nadchlorany od ciepła rozkładają się podobnie jak chlorany i dają też same wypadki. Jak poprzednie, wybuchają na rozżarzonych węglach lub zmieszane z ciałami palnymi. Jak chlorany nie strącają soli srebra, lecz strącają je po wypaleniu.

Nadchlorany od chloranów łatwo odróżnić można, bo stężony kwas siarczanym na nie nalany, nie zabarwia ich i nie tworzy żadnego gazowego produktu.

## P O D C H L O R O N Y.

§ 516. Sole te, szybko niszczące barwy pochodzenia organicznego, wydzielają ciągle charakterystyczną woń kwasu podchlorawego. Kwasy, nawet najslabsze, kwas ten uwalniają.

## B O R A N Y.

§ 517. Typową między niemi pod względem własności solą jest boran sody (boraks), który sam tylko rzeczywiście pewną ważność przedstawia. Alkaliczne tylko borany są rozpuszczalne. Poddane działaniu wysokiej temperatury, topią się i dają szkła bezbarwne, skoro tlenek do ich składu wchodzący jest bezbarwny; przeciwnie szkła te bywają rozmaicie zabarwione, jeżeli tlenki są barwne.

Mocne kwasy dolane do gorącego roztworu jakiegokolwiek boranu, osadzają po ostudzeniu kwas borny pod postacią łuszczynek krystalicznych, posiadający wszystkie cechujące go własności, jak topienie się i zeszklenie w wysokiej temperaturze, barwienie płomienia wysokowego i t. p.

## K R Z E M I A N Y.

§ 518. Sole te podzielić można na dwie klasy wedle tego, czy na nie kwasy działają, lub nie.

Krzemiany pierwsze traktowane jakimkolwiek kwasem, dają krzemionkę galaretowatą, która po wysuszeniu przedstawia się w delikatnym proszku. Krzemionka ta w proszku, czy w galarecie, rozpuszcza się łatwo w potażu i sodzie.

Jeżeli na krzemian kwasy nie działają, zamienia go się naprzód w krzemian alkaliczny; w tym celu, proszkuje się go mialko i miesza z pięcioma lub sześcioma wagami węglanu sody, następnie kładzie w tygiel platynowy i ogrzewa do żywej czerwoności; tym sposobem otrzymuje się sól, na którą kwasy działają jak poprzednio.

Nakoniec, krzemiany ogrzewane w naczyniu platynowém z fluspatem i kwasem siarczanym, wydzielają gaz, który w powietrzu daje gęste dymy, a wodą rozkłada się ze strąceniem krzemionki galaretowatej.

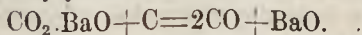
## WĘGLANY.

§ 519. Węgłany rozpoznać można za pomocą bardzo prostych charakterów. Tak węglany traktowane nawet bardzo rozcieńczonym kwasem, burzą się natychmiast nader silnie, wydzielając gaz woni i smaku kwaskowatego słabego, gaszący płonące ciała, zmieniający nalew lakmusu w winną barwę i strącający obficie wodę wapienną.

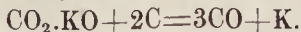
Wszystkie węglany z wyjątkiem węglanu potażu i sody, rozkładają się ciepłem. Te ostatnie równieżby się zapewne rozłożyły w niezmiernie wysokich temperaturach; ale sprawdzenie tego jest niepodobne, bo albo naczynia by się stopiły przed dojściem do temperatury potrzebnej do rozkładu węglanów, albowy nagryzane były przez alkali, a wtedy rozkład zależałby nie od samego ciepła.

Wszystkie węglany redukują się węglem w wysokiej temperaturze; redukcję tę ułatwia przemiana kwasu węglanego w tlenek węgla, ciało, które nie może z zasadami dawać związku.

Z węglanem baryty mamy:



Węglan potażu daje:





Para fosforu rozkłada wszystkie węglany w temperaturze czerwoności; tworzy się tu fosforek i fosforan z osadzeniem węgla. Węglany potażu, sody i amonii są tylko rozpuszczalne; wszystkie inne są nierozpuszczalne w wodzie.

---

## M E T A L E.

§520. Metale, których liczba w ciągu ostatniego wieku znacznie się powiększyła, nie wszystkie jednakową przedstawiają ważność. Jedne z nich zmieniając się szybko i znacznie pod wpływem atmosferycznych działaczy, otrzymują się przy pomocy trudnych sposobów, które cenę ich bardzo podnoszą; gdybyśmy nawet i potrafili otrzymywać je tańszym kosztem, to z powodu téj właśnie ich zmienności, żadnego nie obiecuja zastosowania. Inne natrafiają się w przyrodzie w małej tylko ilości, dla rzadkości więc swojej nie mogą przejść na użytek powszechny, choćby nawet łatwem było ich dobywanie. Z tych nakoniec, których przyroda obficie nam dostarcza, a sposoby metalurgiczne pozwalają łatwo otrzymać, nie wszystkie dla swych własności zastosować się dają. Tak na przykład, antymon i bizmut pod najłżejszém uderzeniem kruszą się. Ztąd wynika, że liczba metalów, jakie przemysł w czystym stanie użyć może, jest dosyć ograniczona. Pomiedzy metalami w czystym stanie nie używającemi się, znajdują się wszelako takie, których związki wielkie mają zastosowanie; znajomość ich więc dokładna nie mniej jest ważną jak i poprzedzających. W kursie naszym zastanowimy się nad

wszystkiemi metalami, które albo same przez się, albo z powodu swych związków, ważną grają rolę. Takimi są:

Potas,	Nikiel,
Sod,	Cynk,
Baryt,	Cyna,
Stront,	Antymon,
Wapień,	Bizmut,
Magnez,	Ołów,
Glin,	Miedź
Mangan,	Rtęć,
Żelazo,	Srebro,
Chrom,	Złoto,
Uran,	Platyna.
Kobalt,	

### **POTAS.** R=39 lub 487,5.

§ 521. Odkrycie potasu niedawno, bo w 1807, nastąpiło. Winniśmy je Davy'emu, który korzystając ze stosu świeżo przez Voltę odkrytego, potrafił z alkaliów wydobyć nowe rodniki, posiadające wszystkie własności metalów i wyjaśnił prawdziwą przyrodę alkaliów.

Metal ten w zwyczajnej temperaturze jest ciałem stałym. Świeżo w nafcie stopiony ma blask srebrzysty, wkrótce blask ten utracą i wtedy przedstawia postać ołowiu pozostającego długo w powietrzu. W przecięciu gładki jest i świetny. Przy 0 stopni, a więc i przy niższych temperaturach, metal ten jest kruchy. Rozłam jego przedstawia ścianki krystaliczne, jeżeli go ostrożnie ostudzono. Przy 15 stopniach jest ciągli i miękki jak wosk. W tej temperaturze gęstość jego wynosi 0,865. Topi się w +58 stopniach i wtedy podobny jest do rtęci. Wrze w ciemnej czerwoności i daje parę pięknej zielonej barwy. Dobrym jest przewodnikiem ciepła i elektryczności. Waga równoważnika jego jest 39.

§ 522. Davy otrzymał potas rozkładając stosem potaż gryzący. Dla dokonania rozkładu tego, z potażu stałego zwilgoconego robi się mała miseczka, w której umieszcza się kulkę rtęci i stawia na blaszce platynowej. Urządziwszy w ten sposób doświadczenie (fig. 127), biegun dodatni

Fig. 127.

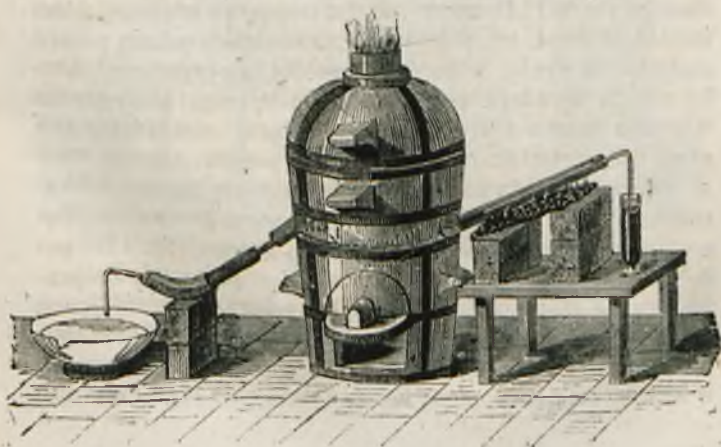


stosu łączy się z blaszką platynową, a biegun ujemny z kulką rtęci. Rtęć wtedy stopniowo nasycy się potasem, a skoro dostateczną już go ilość zawiera,

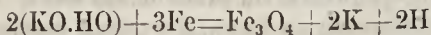
co się po jego masłowej postaci poznaje, można z niej za pomocą stosownego w strumieniu azotu odpędzenia, otrzymać wszystek potas. Tym jednak sposobem bardzo małe tylko ilości metalu tego otrzymać można.

W późniejszym czasie, PP. Gay-Lussac i Thénard potrafili go otrzymać w większej ilości, rozkładając w wysokiej temperaturze wodan potażu żelazem. W tym celu, bierze się lufę karabinową w dwóch punktach zakrzywioną (fig. 128). Część średnią, napełnioną należycie oczyszczonymi wiórami żelaznymi umieszcza się w wielkim piecu płomienistym, podniecanym przez miech silny. W wyższą część lufy wprowadza się kawałki wodanu potażu, a część

Fig. 128.



dolną łączy z małym miedzianym odbieralnikiem, napełnionym naftą. Szklanna rurka, połączona korkiem z górną częścią lufy, łączy się z próbką rtęć zawierającą i stanowiącą klapę bezpieczeństwa; druga podobna rurka połączona z odbieralnikiem zanurzona jest w miseczce z rtęcią dla przecięcia komunikacyi przyrządu z powietrzem zewnętrzném. Tą ostatnią rurką wydzielają się gazy powstające z odczynu w normalnych okolicznościach; jeśli zaś przyrząd zostanie gdzieś zapchany, wtedy gazy cofając się przez rurkę górną wydzielają się zaczynają, ostrzegając tém o niebezpieczeństwie. Wtedy ogrzewa się część lufy dotykającą odbieralnika, dla stopienia potażu, który się nie rozłożył i zakrzepł w tej części przyrządu zatykając ją; w razie zaś, jeśli to nie pomaga, potrzeba wygasić ogień i przerwać robotę. Przy tej robocie tlenek potasu się rozkłada, tworzy się tlenek żelaza magnetyczny, a potas zbiera się w odbieralniku zawierającym naftę. Woda towarzysząca tlenkowi potasu również się rozkłada; tlen jój łączy się z żelazem, a wodor wydziela się w postaci gazu. Działanie objaśnić można równaniem:

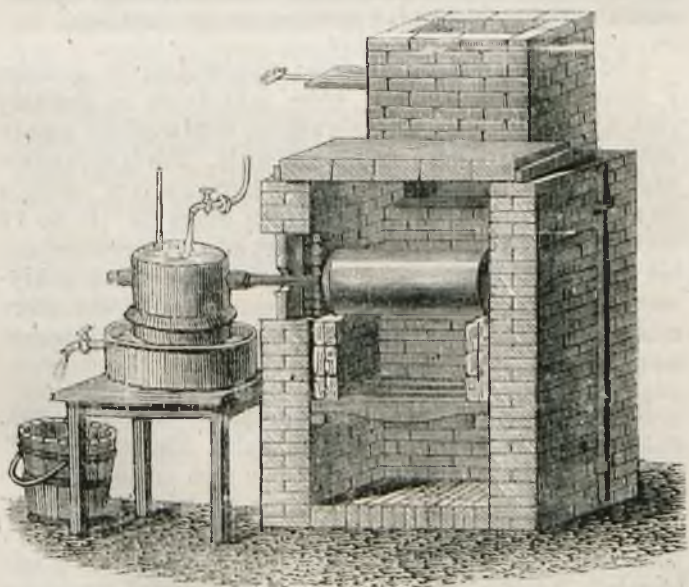


Od niejakiego czasu używa się łatwiejszego sposobu, podanego przez P. Brunner i dostarczającego większej ilości metalu. Sposób ten polega na rozkładzie węglanu potażu nadmiarem węgla, w bardzo wysokiej temperaturze. Ażeby robota się udała, potrzeba najściślejszego pomieszania węglanu potażu z węglem. co się osiąga, rozkładając ciepłem kremortartari czyli dwuwiniian potażu. Czarna masa z tego rozkładu powstała proszkuje się bardzo delikatnie i miesza z grubo potłuczonym węglem drzewnym. Mięszanina wysypuje się do butli z żelaza kutego (fig. 129) podobnej do tych butli, w jakich się rtęć przewozi. Zatyczka żelazna zastępuje się tu rurką żelazną, której jeden koniec opatrzony śrubą przyśrubowuje się do butli i szczelnie ją zamyka. Butla umieszcza się w piecu ciągowym, w którym ciąg za pomocą zasuw stosownie regulować mo-



żna, a do drugiego końca rury żelaznej, wystającej z pieca, zastosowywa się miedziany odbieralnik szczególnego kształtu. Odbieralnik ten składa się z dwóch części wchodzących jedna w drugą. Część górna, służąca za pokrywę (fig. 130), podzielona jest wewnątrz miedzianą poprzeczną przegrodą na dwie części. Przegroda ta nie dochodzi na kilka centymetrów do dna, tak, że pozwala gazom przechodzić. Odbieralnik połączony z butlą za pomocą bocznej rurki, opatrzony jest z przeciwnej strony otworem za-

Fig. 129.



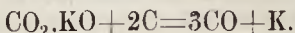
tkanym korkiem, przez który przechodzi pręt do usuwania brunatnego osadu, jaki bardzo obficie się tworzy w rurce.

żelaznej, łączącej odbieralnik z butlą. Skoro przyrząd w ten sposób zestawiony a odbieralnik do trzeciej części naftą napełniony został, ogrzewa się mieszaninę, a wkrótce potas ulatniać się i zbierać w odbieralniku zaczyna.

Fig. 130.



Działanie wyrazić można następującym wzorem:

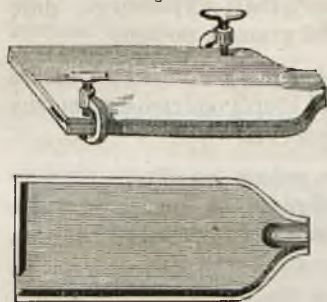


Zagęszczony w odbieralniku potas nie jest czysty, zawiera on obce materje przez gaz uniesione, a oczyszcza się od nich cedzeniem przez płótno w stosownie ogrzanej nafcie. Dla zupełnego oczyszczenia potrzeba go poddać powtórnemu przepędzeniu.

§ 523. PP. Donny i Mareska wprowadzili do sposobu P. Brumer pewne zmiany, które jakkolwiek na pierwszy rzut oka nieznaczne, pozwalają z danej wagi węglanu potażu otrzymać większą ilość metalu. Retorta, której ci panowie używają, jest jak wprzód, butlą z kutego żelaza, mającą do szyi przyśrubowaną rurę żelazną długą na 10 do 12 centymetrów. Dla uchronienia retort od szybkiego zgryzienia działaniem ognia, powierzchnię ich zewnętrzną pokrywają boraksem, który topiąc się stanowi pokost chroniący żelazo od utleniającego wpływu powietrza, zawsze potężnego przy tej temperaturze.

Retorta ustawia się w piecu ciągowym w ten sposób, aby ze wszech stron paliwem otoczona była. Piec zbudowany jest z ogniotrwałej cegły; na przodzie jego znajduje się otwór okrągły mający 14 centymetrów średnicy, zamykany podczas roboty blachą żelazną przedziurawioną dla przepuszczenia rury od retorty idącej. Z rurą tą łączy się odbieralnik z żelaza walcowanego, mający postać wyrażoną na fig. 131. Jest to wydłużona i spłaszczona skrzynka z obojdwu końców otwarta, z których jeden kończy się zaokrągloną szyją dla połączenia z rurą retorty. Długość tej

Fig. 131.



skrzynki wynosi 30 centymetrów, szerokość 12 centymetrów, a wysokość 6 milimetrów, nie licząc grubości ścianek.

Szyja ma tylko 1 centymetr długości i brzeg jej ścięty jest skośnie ku środkowi, ażeby go szczelnie złączyć można było z brzegiem rury, który również skośnie jest ścięty. Potas skrapla się w odbieralniku, skąd go

łatwo wydobyć można, wierzchnia bowiem część odbieralnika i połowa szyi są ruchome i stanowią pokrywę. Obie dwie te części skrzynki przyśrubowują się za pomocą czterech śrub, jak rysunek przedstawia.

Odbieralnik napełniony metalem i odjęty, wsuwa się natychmiast w metaliczne, zewnątrz oziębione pudło, napełnione naftą. Czasami nafta zapala się; ale przykrywszy pudło pokrywą, płomień natychmiast się gasi.

Skoro odbieralnik dostatecznie ostygł w pudle, wyjmuje się go, otwiera i dłutkiem wylupuje potas, a następnie kładzie w naftę.

Mieszanka do otrzymywania potasu, jest taka sama, jakiej Brunner używał. Otrzymuje się, jakśmy wyżej widzieli, wypalając bez przystępu powietrza kremortartari, czyli dwuwimian potażu. Mieszankę tę, w kawałkach wielkości orzecha, wprowadza się do retorty, którą powoli i stopniowo ogrzewa.

Skoro temperatura dojdzie do białości, co zwykle ma miejsce po półtoro lub dwugodzinném ogrzewaniu, zaczynają się wydzielać gazy, które płonąc dają białe dymy pochodzące od utworzenia niewielkiej ilości potażu; wtedy zastosowuje się odbieralnik, żeby się zaś zbyt nie ogrzewał, okłada się go mokrém płótnem. Wydzielający się gaz bardzo tylko mało potażu zawiera, jest on prawie wyłącznie tlenkiem węgla

Dziewięćset grammów kremortartari wypalonego, dają w tym sposobie około 200 do 250 gramów potasu.

Potas otrzymany tym sposobem nie jest czysty; zawiera on cząsteczki materyi czarnej, od której oddzielić go można przy pomocy powtórnego przepędzenia.

Główna korzyść tego sposobu polega na użyciu płaskiego i wąskiego odbieralnika, uchronia on metal od wpływu tlenu węgla, który w sposobie P. Brunner, znaczną część potasu niszczy.

§ 524. Potas pochłania suchy tlen w zwyczajnej temperaturze; jeżeli metal jest w blaszkach, to pochłanianie to jest dosyć szybkie, jeszcze jest szybsze na gorąco.

Z powietrzem potas zachowuje się tak samo, jak z tlenem, różnica tylko w sile działania zachodzi.

Powinowactwo jego do tlenu tak jest wielkie, że go zabiera prawie wszystkim ciałom. Dla tego to przechowywać go trzeba w fiaskach napełnionych naftą.

Dwa tlenki potasu istnieją, tlenek i trójtlenek. Pierwszy jest silną zasadą, drugi należy do klasy tlenków szczególnych.

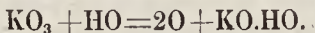
#### NADTLENEK POTASU. R=63 lub 787,5.

§ 525. Związek ten otrzymać można ogrzewając potas w nadmiarze tlenu. Można go jeszcze otrzymać ogrzewając długo w zetknięciu z powietrzem, w tyglu srebrnym wodan potażu. Wtedy woda się wydziela, a tlen łącząc się z tlenkiem, zmienia go w nadtlenek; wespółce tworzy się także pewna ilość węglanu potażu.

Nadtlenek ten jest żółto-zielonawy, gryzący, topliwy wyżej brunatnej czerwoności, cięższy od wody, niezmienialny od ciepła. Woda go rozkłada, wydziela tlen z niego i łączy

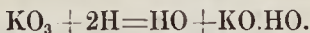


się z tlenkiem zamieniając go w wodan Działanie daje się wyrazić wzorem:

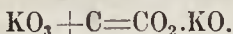


Rozkłada się wodorem, borem, krzemem, siarką i t. p. Wszystkie te ciała zamieniają go na tlenek. Wiele z tych rozkładów odbywa się z wydzieleniem ciepła i światła.

Z wodorem tworzy się woda i wodan potażu

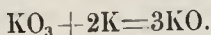


Z węglem otrzymujemy węglan potażu

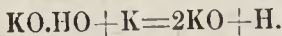


TLENEK POTASU. R=47 lub 587,5.

§ 526. Tlenek potasu otrzymać można ogrzewając 2 równoważniki potasu z 1 równoważnikiem nadtlenuku. Mamy wtedy



Można użyć innego sposobu; a mianowicie, ogrzewać 1 równoważnik wodanu potażu z 1 równoważnikiem potasu: woda wodanu alkalicznego rozkłada się, jej wodor się wydziela, a tlen jej łączy się z potasem. Bardzo to proste działanie wyraża się następującym sposobem:



Tlenek potasu otrzymany pierwszym lub drugim sposobem jest ciałem białym, bardzo gryzącym, cięższym od wody, topliwym niżej czerwoności, nierozkładalnym od ciepła, bardzo rozpuszczalnym w wodzie i rozplywającym się w powietrzu. W zetknięciu z wodą wydziela wiele ciepła. Ogrzewany w tlenie, pochłania go i przechodzi w nadtlenuk. — Rozkłada się chlorem, bromem, jodem, siarką i t. p. Wodor i azot nie działają na niego. Wzór jego jest KO.

Sposoby któreśmy podali dla otrzymania tego ciała, są trudne w użyciu i małe tylko z ich pomocą otrzymać można ilości tego związku: to też tlenek bezwodny nie używa się. Co innego ma miejsce z jego związkiem wodnym.

Wodan potażu używa się często, bądź w sztukach, bądź w pracowniach chemicznych; w handlu nazywają go *potażem gryzącym*. Wskażemy tu sposób jego otrzymywania.

WODAN POTAZU. R=56 lub 700,0.

§ 527. Jeżeli rzucimy kulkę potasu na wodę, to metal ją szybko rozkłada i wkrótce znika. Wywiązanie przytém ciepła tak jest znaczne, że wodór w miarę swego wydzielania zapala się; płomień przedstawia charakterystyczną fioletową barwę, pochodzącą od obecności w nim uniesionej pary potasu. Po odparowaniu tój wody, otrzymujemy białą stałą masę, jestto czysty wodan potażu. Sposób ten prosty i łatwy do wykonania, nie daje się wszelako zastosować w praktyce dla wysokiej ceny potasu.

Dla otrzymania związku tego w znacznej ilości, gotuje się roztwór z 10 części węglań potażu w 80 częściach wody i następnie dodaje powoli 6 części proszku wapna gaszonego, utrzymując poziom płynu na jednej wysokości przez cały czas roboty. Odczyn oparty na prawach Bertholleta, łatwym jest do pojęcia. Wapno zabiera kwas węglany z węglań potażu i tworzy z nim związek nierozpuszczalny, a potaż stawszy się gryzącym, pozostaje w roztworze. Dla przekonania się czy rozkład jest zupełny, bierze się od czasu do czasu małą ilość płynu i próbuje go wodą wapienną, a skoro już z nią nie daje osadu, wstrzymuje się wrzenie. Węglan wapna opada sam na dno naczynia po pewnym czasie. Sciąga się więc lewarkiem klarowny roztwór potażu i paruje do suchości w miedzianem lub srebrnem naczyniu. Ogrzany do ciemnej czerwoności, wodan ten zatrzymuje tylko jeden równoważnik wody. Jeżeli

parowanie odbywało się w miedzianem naczyniu, to potaż lekko jest zabarwiony niewielką ilością tlenku metalicznego. Nie należy używać zbyt stężonego roztworu węglanu potażu, bo wtedy rozkład nie następuje. W rzeczy samej doświadczenie dowodzi, że jeżeli gotujemy stężony roztwór potażu z proszkiem krędy, to się tworzy węglan potażu.

Potaż otrzymany poprzedzającym sposobem i znany w sztukach pod nazwą *potażu przez wapno* nigdy nie jest należycie czysty, ale łatwo oczyścić go można za pomocą wysokoku. W rzeczy samej, węglan potażu używany do wyrabiania potażu, prawie zawsze zawiera sole obce, rozpuszczalne, a więc koniecznie zanieczyszczające potaż. Sole te nie rozpuszczają się w wysokoku, potaż zaś rozpuszczalny jest w tym płynie. Z tej własności korzystają przy oczyszczeniu potażu, kładąc go z dosyć mocnym wysokiem. Płyn pozostawia się w spoczynku, przezco dzieli się on na dwie warstwy; warstwa spód naczynia zajmująca zawiera obce sole, przeciwnie warstwa górna, jest wysokowym roztworem czystego potażu. Zlewa się ją, przepędza w alembiku dla oddzielenia wysokoku, a następnie ogrzewa do czerwoności w naczyniu srebnem. Roztwór potażu należy jak najszybciej parować, aby utworzona para uchroniła płyn od zetknięcia z powietrzem, inaczéj bowiem potaż pochłania kwas węglany z powietrza. Oczyszczony tym sposobem potaż pozbawia się całkowiec siarczanów i chlorków, jakie potaż przez wapno zawiera, ale ma jeszcze przy sobie pewną ilość węglanu. Pochodzi to ztąd, że pod wpływem potażu i tlenu atmosferycznego, pewna część wysokoku zamienia się w kwas octowy, który z kolei w wyższej temperaturze rozkładając się, daje kwas węglany łączący się z potażem.

Jedyny sposób otrzymania potażu gryzącego chemicznie czystym, polega na rozkładzie czystego węglanu potażu przez czyste wapno.

Tym sposobem otrzymany wodan potażu przedstawia się pod postacią białej massy; topi się około 400 stopni. Potaż ulatnia się w temperaturze bliskiej punktu topliwości srebra; w białości, ulotnianie to jest nader szybkie. Posia-

da on bardzo wyraźne własności alkaliczne; bardzo jest gryzący i silnie na materye organiczne działa. Odlany w wałeczki w formach przedstawionych na fig. 132 i 133 znany jest w aptekach pod nazwą *kamienia kauteryzującego*. Potaż chciwie łączy się z wodą; rozpuszcza się, rzecz

Fig. 132.

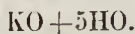


Fig. 133.



można, we wszystkich w niej stosunkach: używa się go często do suszenia niektórych gazów, a mianowicie amoniaku, § 111.

Zetknięty z wodą wydziela wiele ciepła i daje z nią prawdziwy związek: roztwór wodny bardzo stężony osadza kryształy wyrażone wzorem.



Drugi ten wodan wystawiony na działanie ciepła, ustępuje 4 równoważniki wody i przechodzi w jednowodan.

§ 528. Łatwo jest obliczyć ilość wody zawartej w danej próbce potażu; dosyć jest tylko ogrzać pewną jej wagę  $p$  z wagą  $p'$  jakiego kwasu suchego, naprzykład kwasu borowego: wtedy utworzy się bezwodny boran potażu. Jeżeli  $\pi$  będzie wagą boranu, to  $(p + p') - \pi$ , będzie wagą wody zawartej w wadze  $p$  potażu.

Można jeszcze oznaczyć ilość wody zawartej w potażu za pomocą przemiany jego w siarczan. W tym celu, odważa się jak można najszybciej pewna ilość potażu i traktuje nadmiarem kwasu siarczanego: otrzymany dwusiarczan



starannie się paruje w tygielku platynowym, wypala dla odpędzenia wody i nadmiaru kwasu siarczanego. Otrzymamy siarczan potażu obojętny, wzoru



Przypuszczając, że znamy skład siarczanu potażu, łatwo będzie oznaczyć ilość tego alkali, zawartą w otrzymanym siarczanie. Jeżeli przez  $P$  wyrazimy wagę użytego wodanu potażu, przez  $p$  wagę potażu w siarczanie zawartego,  $P-p$  będzie wagą wody zawartej w wodanie.

CHLOREK POTASU.  $R=74,5$  lub  $631,25$ .

§ 529. Związek ten można otrzymać bezpośrednio. W rzeczy samej wiemy, że potas pali się w chlorze tworząc chlorek potasu. Otrzymuje się go zwykle rozkładając wodan lub lepiej jeszcze węglan potażu kwasem chlorowodorowym. Sody wareków i popioły tytoniu dostarczają go znaczną ilość.

Chlorek potasu jest ciałem bezbarwnym, gorzkiego i szczypiącego smaku. Krystalizuje w sześciiany, których gęstość jest 1,84. Ogrzany do czerwoności topi się naprzód a następnie ulatnia bez rozkładu.

100 części wody	rozpuszczają go	29,2	w	0°,0.
"	"	34,5	w	19,3.
"	"	43,6	w	52,4.
"	"	50,9	w	79,6.
"	"	59,3	w	109,6.

Pięćdziesiąt grammów miarko sproszkowanego tego ciała, zmieszane z 200 gramami wody w naczyniu obejmującym 320 centymetrów sześciennych, obniżają temperaturę o 11°,4.

Nie rozpuszcza się ani w alkoholu, ani w eterze.

Wyraża się wzorem  $\text{KCl}$ .

Używa się często w przemyśle z powodu łatwej swęj przemiany w sole potażu przez rozkład podwójny.

BROMEK POTASU. R=119 lub 1487,5.

§ 530. Bardzo jest podobny do poprzedzającego związku. Taż sama postać krystaliczna. Rozpuszczalniejszy na gorąco niż na zimno. Woda również go rozpuszcza zniżając znacznie temperaturę.

Wyraża się wzorem KBr.

JODEK POTASU. R=166 lub 2075,0.

§ 531. Potas z jodem tworzy związek podobny do chloru. Jest on biały, topliwy w temperaturze niższej od czerwoności, lotny. Rozpuszcza się w dużej ilości w wodzie. 100 części wody rozpuszczają 143 części jodku przy temperaturze +18 stopni. Roztwór jest lekko alkaliczny; przez odparowanie daje kryształy sześciennie dosyć niekiedy wielkie.

Wzór jego jest KI.

Otrzymać go można albo rozpuszczając jod w stężonym roztworze potażu dopóki płyn się nie zabarwi, odparowując do suchości i wypalając mieszaninę jodanu i jodku, która ostatecznie jodek tylko przedstawi; albo nasycając roztwór potażu kwasem jodowodornym i parując do krystalizacji.

Jodek ten znaczną ilość jodu rozpuścić może. Jeżeli weźmiemy naprzykład 1 część jodku i 2 części wody, to roztwór taki może rozpuścić w sobie dwa razy więcej jodu, niż go się w jodku zawiera. Jeżeli roztwór ten wodą rozcieńczamy, to połowa jodu w kryształach osiada i roztwór zawiera tylko połowę ilości jodu w jodku zawartego. Związki te znane są pod nazwą wielojodków.

Jodek potasu otrzymuje się przez krystalizacją ługów pokrystalicznych, pozostałych po otrzymaniu sody z warek, w których jest gotowy.

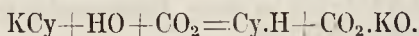
§ 532. *Fluor* z potasem tworzy związek wzoru KFl. Związek ten może się łączyć z kwasem fluowodornym i tworzyć fluowodan fluorku.

CYANEK POTASU. R=65 lub 812,5.

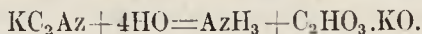
§ 533. Cyanek potasu wyrabia się na wielką skalę w Anglii.

Otrzymują go rozkładając ciepłem żelazo-cyanek potasu w zamkniętych naczyniach, ługując ostudzoną masę i parując roztwór do suchości.

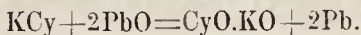
Krystalizuje w sześciu albo formy pochodne; jest jednokształtny z chlorkiem potasu. Pozostawiony w wilgotnym powietrzu wydziela woń cyanowodorną i pozostawia po sobie węglan potażu. Działanie to wyjaśnia się równaniem:



Roztwór cyanku potasu przez długie wrzenie przechodzi w mrówczan potażu i amoniak. W rzeczy samej:



Poddany utleniającym wpływom, cyanek potasu przechodzi w cyanian.

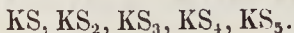


Ta redukcyjna własność cyanku potasu jest bardzo użyteczną przy rozbiórach chemicznych.

Sól tę otrzymują w wielkiej ilości w Newcastle, przepuszczając strumień gorącego powietrza, prawie całkowicie pozbawionego tlenu, przez pionowe walce z cegły ogniotrwałej ogrzane do czerwoności i zawierające węgiel drzewny napojony węglanem potażu.

## SIARKI POTASU.

§ 534. Siarka z potasem tworzy najmniej pięć związków wyrażonych wzorami:

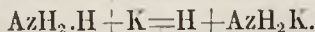


Pierwszy i ostatni związek tylko nieco staranniej zbadane zostały; mówiąc o siarkach, wskazaliśmy sposoby ich utrzymania.

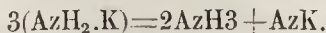
§ 535. *Fosforek potasu* jest ciałem stałym, bez blasku, czekoladowej barwy; woda zamienia go na potaż, fosforowodor i wodor. Otrzymuje się go albo przez bezpośredni związek fosforu z potasem, albo przez rozkład fosforowodoru potasem.

§ 536. *Arsenek potasu* podobny jest do poprzedzającego związku. Rozkłada jak on wodę. Arsenowodor jest jednym z produktów tego rozkładu.

§ 537. *Azotek potasu* otrzymuje się rozkładając w temperaturze czerwonej suchy amoniak potasem; otrzymuje się naprzód

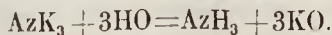


Amidek utworzony rozkłada się w wyższej temperaturze tworząc azotek potasu i wydzielając amoniak. W rzeczy samej:



Związek ten odpowiada, jak widzimy, amoniakowi. W zetknięciu z wodą, rozkłada ją tworząc potaż i amoniak.—

W istocie





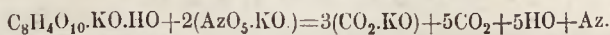
## S O L E P O T A Ź U.

## WĘGLAN POTAZU.

§ 538. Sól ta stanowi główną część składową handlowego potażu. Potaż handlowy otrzymuje się z popiołów roślin wewnątrz łądów rosnących. Popioły te zawierają materje ziemne, oraz tlenki żelaza i manganu nierozpuszczalne w wodzie. Część rozpuszczalna zawiera węglan, siarczan i fosforan potażu, chlorek potasu i niewielką ilość węglanu sody. Węglany alkaliczne pochodzą ze związku alkaliów z kwasami organicznemi istniejącemi w soku roślin. Skoro rośliny palimy, to kwasy organiczne rozkładając się tworzą kwas węglany, który łączy się z potażem i sodą. Ługując te popioły i odparowując roztwory do suchości, otrzymuje się osad, który wypalany do czerwoności w piecu rewerberowym dla zniszczenia materjy węglowych, które mógł w sobie zawierać, pozostawia masę stałą, nazywaną *potażem surowym*, znaną także pod nazwiskiem potażu amerykańskiego, rosyjskiego, gdańskiego, wedle miejsca pochodzenia.

Dla wydzielenia węglanu potażu, rozpuszcza się potaż surowy znowu w wodzie i roztwór zagęszcza. Sole obce krystalizują naprzód; węglan potażu pozostaje w ługu pokryształicznym; a ług ten po odparowaniu daje *potaż rafinowany*, czyli oczyszczony. Bardzo jednak trudno otrzymać tym sposobem czysty węglan potażu; w pracowniach więc chemicznych potrzeba używać innego sposobu. Sposób ten polega na wrzucaniu do kociołka do czerwoności ogrzanego mieszaniny z 2 części azotanu potażu i 1 części dwuwinienu potażu. Tlen kwasu azotnego pali wodor i węgiel materji organicznej, a potaż obudwu soli łączy się z utworzonym kwasem węglanym. Sól ta bardzo się łatwo rozpląwa.

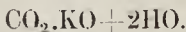
Utworzenie węglanu potażu przez odczyn wzajemny powyższych materij, można wyrazić następującem równaniem:



Kremortartari.

Najpewniejszy sposób otrzymania węglanu potażu polega na rozkładzie ciepłem szczawianu potażu.

Sól ta posiada smak ostry, lekko gryzący, rozpływa się w powietrzu i bardzo jest rozpuszczalna w wodzie. Roztwór jej ma odczyn silnie alkaliczny. Nasycony na gorąco osadza po ostudzeniu tabliczki rombowe, których skład wyraża się wzorem



Węglan obojętny potażu nierozpuszczalny jest w wysokku. Temperatura żywo czerwona nie zmienia go, jeśli jest suchy. Strumień pary wodnej rozkłada go w tej temperaturze przemieniając go na wodan potażu.

§ 539. Wartość potażu handlowego zależy od ilości zawartego w nim czystego węglanu potażu. Ważną więc jest rzeczą oznaczenie dokładnemi, a zarazem dogodnemi sposobami rzeczywistej jego wartości. Opiszemy tu sposób używany przez Gay-Lussac'a dla ścisłego ocenienia ilości czystego węglanu potażu w potażu handlowym.

Ocenienie to łatwo skutecznie opierając się na różnicy zabarwienia, jakie kwas siarczany i węglany nadają niebieskiej barwie lakmusu. W rzeczy samej wiemy, że kwas węglany zmienia barwę wyciągu lakmusowego w czerwoną winną, a kwas siarczany w żywo-czerwoną. Jeżeli do roztworu węglanu potażu dodamy wyciągu lakmusu i powoli do tego roztworu dodawać będziemy kwas siarczany, to uwolniony kwas węglany nadaje płynowi pierwszą barwę; ale skoro wszystkie potaż połączył się z kwasem siarczanym, dosyć jest jednej kropli tego ostatniego, ażeby zmienić barwę płynu na żywo-czerwoną.

Przyjąwszy to, *mianem wartości* surowego potażu nazywają liczbę kilogramów czystego węglanu zawartego w cetrnarze. Jeżeli więc weźmiemy taką ilość potażu surowego, że gdyby był czystym, toby wymagał 100 części kwasu do swego nasycenia, to ilość części kwasu użytego do nasycenia takiej samej wagi potażu surowego będzie mianem jego wartości.

Otóż doświadczenie okazuje, że potrzeba 50 gramów kwasu siarczanego jednowodnego do nasycenia 48<sup>gr</sup>,16 czystego bezwodnego potażu. Jeżeli więc z jednej strony rozpuścimy 50 gramów kwasu siarczanego w takiej ilości wody, aby roztwór ostudzony wynosił  $\frac{1}{2}$  litra, a z drugiej strony jeżeli rozpuścimy 48<sup>gr</sup>,16 czystego potażu w takiej ilości wody, aby roztwór wynosił  $\frac{1}{2}$  litra, to otrzymamy dwa płyny, które pod jednakową objętością wzajemnie zobojętniać się będą. Jeżeli roztwór potażu do próby wziętego, w tych samych warunkach przyrządzony, wymaga tylko połowę swęj objętości kwasu siarczanego do swego zobojętnienia, to ztąd wniesiemy niezbędnie, że roztwór ten zawiera tylko 50 na 100 czystego potażu.

Kwas siarczany do tęj próby używany musi być najsilnieji zagęszczony, to jest zawierać tylko jeden równoważnik wody,  $\text{SO}_3 \cdot \text{HO}$ . Dla otrzymania go w tym stanie, potrzeba przepędzać stężony handlowy kwas siarczany nad siarczanem żelaza, który niszczy produkta azotowe; podzieliwszy robotę na trzy części, oddziela się część pierwszą przepędzoną, a zbiera tylko część pośrednią. Takiego kwasu siarczanego odważa się ściśle 100 gramów, wlewa do flaszki i dodaje przepędzonej wody tyle, ile potrzeba do objętości jednego litra. Roztwór ten, zwany *normalnym kwasem siarczanym*, zobojętnia równą mu objętość roztworu czystego potażu, zawierającego 96<sup>gr</sup>,32 potażu na litr.

Dla zrobienia próby potażu, bierze się kawałek jak najjednorodnicjszy, odważa z niego 48<sup>gr</sup>,16 i rozpuszcza w wodzie; roztwór ten zrobiony w kolbie (fig. 134) z najmniejszą jak można ilością wody, cedzi się i zlewa do półlitro-

węj próbówki (fig. 135). Następnie popłukuje się kolba i lejek małą ilością wody, którą wlewa do próbówki, aż po kreskę na niej się znajdującą.

Fig. 134.



Fig. 135.



Tego płynu bierze się 50 centymetrów sześciennych za pomocą pipetki (fig. 136), wylewa do naczynia szerszego u spodu (fig. 137) aż do ostatniej kropli, a następnie barwi wyciągiem błękitnym lakmusu. Napełnia się następnie szklanna biuretka (fig. 138) kwasem siarczanym normalnym i kroplami

dopuszcza go do płynu alkalicznego. Naczynie ciągle się porusza dla należytego zmieszania cieczy. Pierwsze ilości dolanego płynu, żadnej widomej w płynie nie robią zmiany i

Fig. 136.

Fig. 137.

Fig. 138.



to dopóty, dopóki nie dodamy połowy ilości kwasu potrzebnego do nasycenia, co pochodzi od utworzenia dwuwęglanu; od tej chwili, dodanie jednej kropli kwasu może wywołać barwę czerwono-winną. Skoro płyn przybrał ten odcień, dodaje się kwasu ostro-

żnie, po kropli, a skoro w cieczy pojawia się barwa cebulowej łupiny, zatrzymuje się robota; na biurecie wtedy odczytuje się kreska, na której się płyn zatrzymał. Różnica pomiędzy tym podziałem a 0 od któregośmy rozpoczęli, pokaże nam ilość dodanego kwasu. Wartość próbowanego potażu jest stosunkową do objętości.

Prosty ten sposób pozwala nam oznaczyć bogactwo surowego potażu z dosyć wielką ścisłością.



§ 540. Węglan obojętny potażu może pochłaniać kwas węglany i zamieniać się w dwuwęglan. Dla otrzymania go, dosyć jest przepuszczać strumień kwasu węglanego przez roztwór węglanu potażu. Dwuwęglan w roztworze przechodzi w półtorowęglan w temperaturze wrzenia. Wysuszony i wyżej ogrzany, staje się napowrót węglanem obojętnym.

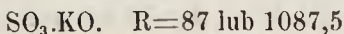
## SIARCZANY POTAZU.

§ 541. Kwas siarczany z potażem tworzy dwa oznaczone związki: sól obojętną i sól kwaśną.

*Siarczan obojętny potażu* krystalizuje w słupy sześciokątne, zakończone sześciokątnymi piramidami. Kryształy te są bezwodne i zawierają tylko wodę uwieczoną; trzeszczą przy ogrzewaniu.

100 części wody rozpuszczają ich	10,5 przy +	13°
„	16,9 przy +	42
„	26,3 przy +	100

Rozpuszczalność tej soli wyraża się linią prostą. W popiołach roślinnych sól ta pomieszana jest z octanem potażu i chlorkiem potasu.— Wzór jej:



Otrzymuje się przez działanie kwasu siarczanego na węglan potażu.

*Dwusiarczan potażu* krystalizuje w cienkie igły. Wysoka temperatura wypędza zeń połowę kwasu siarczanego i zamienia w siarczan.

Dodając 1 równoważnik kwasu siarczanego do 1 równoważnika siarczanu potażu i używając oba te związki w roztworze wodnym, otrzymujemy przez odparowanie na gorąco dwusiarczan bezwodny,  $2\text{SO}_3.\text{KO.}$  odpowiadający  $2\text{SO}_3.\text{HO.}$

Używając nadmiaru kwasu siarczanego i pozostawiając płyny samowolnemu przez kilka dni parowaniu, wydzielimy dwusiarczan wodny  $2\text{SO}_3 \cdot \text{KO} \cdot \text{HO}$  który tak wyrazić można



co stanowi siarczan podwójny potażu i wody.

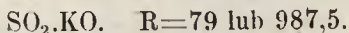
Dwusiarczan bezwodny krystalizuje w słupy i topi się przy 210 stopniach. Dwusiarczan wodny krystalizuje w romboedry i topi się przy 197 stopniach.

#### SIARKONY POTAZU.

§ 542. Kwas siarkawy z potażem tworzy dwa oznaczone związki: sól obojętną i sól kwaśną.

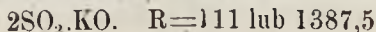
Sól obojętna otrzymuje się przepuszczając strumień kwasu siarkawego przez potaż gryzący lub węglan potażu, strzegąc się nadmiaru gazu.

Sól ta jest biała, za ogrzaniem trzeszczy i chciwie pochłania tlen z powietrza zmieniając się w siarczan. Skład jej wyraża się wzorem:



Łatwo się łączy z 2 dwoma równoważnikami wody; w tym razie krystalizuje w ośmiościany rombowe.

Dwusiarkon



otrzymuje się przepuszczając strumień kwasu siarkawego do nasycenia przez roztwór potażu gryzącego lub węglan potażu. Można go otrzymać albo bezwodnym, albo w związku z wodą.

## KRZEMIANY POTAZU.

§ 543. Potaż w wielu stosunkach łączy się z krzemionką. Krzemiany bogate w alkalia bardzo są rozpuszczalne w wodzie, przeciwnie, zawierające wiele krzemionki rozpuszczają się w bardzo małej ilości.

Najważniejszy z tych związków jest tak nazwane *szkło wodne*. Związek ten odznacza się pewnemi ciekawemi własnościami, a pomiędzy innemi, że może się używać jako pokost na drzewo i materye palne, i chronić je tym sposobem od zapalenia, podobnie jak to niektóre inne sole sprawiają.

Dla otrzymania go, poddaje się działaniu wysokości temperatury 45 części białego czystego piasku, 30 części węglanu potażu i 4 do 5 części węgla. Materye te muszą na-przód dobrze być pomieszane, następnie stopione razem w tyglu ogniotrwałym na płynną i jednorodną masę. Węgiel używa się tu dla zupełnego rozkładu węglanu potażu.

Szkło surowe tym sposobem otrzymane jest tak twarde, jak szkło pospolite. Jest ono ciemno-brunatne mniej lub więcej przeświecające na brzegach. Dla rozpuszczenia go w wodzie, potrzeba je poprzednio sproszkować. Należy unikać przystępu powietrza, część bowiem potażu mogłaby pochłonąć kwas węglany z powietrza, coby szkodliwem się stało.

Skoro roztwór ma gęstość 1,24 do 1,25, już jest dostatecznie stężony i dobry do użytku. Bardziej zagęszczony staje się lepkiem i daje się wyciągać w nici, jak szkło stopione. Roztwór ten nawiedziony pędzlem na przedmioty, szybko w zwyczajnej temperaturze wysycha i stanowi powłokę podobną do werniksu. Własność ta pozwala go używać jako środek ochronny od ognia; i w rzeczy samej, materye nim powleczone ulegają tylko prawdziwemu przepędzeniu, ale

płomieniem palić się nie mogą, co nie dozwala płomieniowi w jednym punkcie wznieconemu dalej się rozszerzać.

### A Z O T A N P O T A Ż U.

§ 544. Sól ta znaną jest w sztukach pod nazwą *saletry*. Krystalizuje w długie sześciokątne słupy, zakończone sześciokątnymi piramidami: kryształy te czasami zrastają się z sobą; nie zawierają wody krystalicznej i ulegają tylko topieniu ogniowemu. Smak soli tej jest chłodzący i ostry. Ogrzana do czerwoności, traci część swego tlenu i przechodzi w azoton. Jeżeli temperatura dojdzie do żywej czerwoności i długo jest w tym stopniu utrzymywana, to sól traci wszystkie tlen i przechodzi w tlenek potasu. Rzucona na zarzące węgle, podsyca ich palenie. Jest to bardzo silny utleniający środek, który się często w pracowniach chemicznych używa, bo zarazem dostarcza potężnego alkali i wielkiej ilości tlenu.

Azotan potażu na gorąco bardzo jest rozpuszczalny.

100 części wody rozpuszczają go.	10,32	w 0°,0
„	29,00	w 18,0
„	33,40	w 24,9
„	76,60	w 45,0
„	97,00	w 50,7
„	167,30	w 79,3
„	236,40	w 97,7

Wyżej tej temperatury, woda rozpuszcza go, rzec można, we wszystkich stosunkach. Rozpływa się tylko w powietrzu nasycionem prawie wilgocią. Wyskok nierozpuszcza go wcale.

Azotan potażu ma wzór



§ 545. Zobaczmy teraz, jak azotany tworzą się w przyrodzie i jakimi sposobami przygotowują się saletra. Obecnie niezaprzeczoną jest rzeczą, że przyczyna tworzenia się



azotanów, a w szczególności saletry, zmienia się stosownie do przyrody klimatu.

Jeżeli grunt wilgotny zawiera współcześnie węglany wapna, magnezyi lub potażu w wielkiem rozdrobnieniu i rozkładające się materye organiczne azotowe, to wtedy powstają azotany zasad istniejących w gruncie. Azotany te znajdujemy w murach naszych stajen, piwnic, mieszkań parterowych, w których ciągle pewna wilgoć panuje; kiedy następuje susza, to saletra doprowadzona do powierzchni działaniem włoskowatości, wykwita. Indyje, Egipt, Hiszpania i t. p.; przedstawiają nam większe lub mniejsze ilości tej soli, wykwitłej na powierzchni ziemi, mianowicie podczas suszy następującej po deszczach.

Jak azotany tworzą się w miejscach, o których mówimy? Dotąd dokładnie jeszcze nie jest to wyjaśnione. Widzimy, że sole te tworzą się zwykle w obec rozkładających się materij organicznych. Wszelako nie dowiedziono jeszcze, czy materye te są w tym razie niezbędnymi. Wiemy, że kwas azotny może powstawać bezpośrednio pod wpływem iskry elektrycznej. Z doświadczeń P. Kulman wiemy także, że puszczając amoniak i powietrze na gąbkę platynową, otrzymujemy również kwas azotny. Nakoniec ze świeżych doświadczeń P. Cloëz wynika, że strumień powietrza pozbawiony pary kwaśnej i amoniakalnej, przechodząc przez ciała gębczaste, może w pewnych razach tworzyć kwas azotny i azotany.

Cokolwiek bądź zachodzi, dotąd zbadano okoliczności towarzyszące zawsze powstawaniu saletry, i przekonano się, że do tego potrzeba wapiennego gruntu, że grunt ten musi być wilgotny i że tworzeniu się azotanów sprzyja obecność rozkładających się materij organicznych. Spostrzeżono nakoniec, że powstawanie tych soli ma tylko miejsce w pewnej temperaturze; najkorzystniejszą zdaje się być 15 do 20 stopni.

W Indjach i Ameryce, zbierają ziemię przesiąkniętą azotanem, ługują ją a roztwór parują. Saletra naprzód kry-

stalizuje, ługi pokrystaliczne zawierają znaczną ilość azotanu wapna, któryby łatwo na saletrę zmienić można.

§ 546. Można sztucznie otrzymać saletrę poddając do browolnemu rozkładowi, pod wpływem powietrza, materye zwierzęce zmieszane z popiołem i ziemią wapienną. W tym celu można rozmaicie postępować; tu opiszemy następujący sposób: Pod szopami silnie przewiewanemi, układa się stopy a lepiej ściany z bardzo kruchej ziemi, do której dodaje się szczątków zwierzęcych i roślinnych, popiołu i wapna; masę rozdziela się jeszcze lepiej przez domieszanie do niej gałęzi i słomy. Ściany te w postaci schodów urządzone, skrapiają się moczem od czasu do czasu. Pod wpływem powietrza, materye zwierzęce się rozkładają, kwas azotny powstający przez spalenie amoniaku łączy się z alkaliami i tworzy azotany. Powietrze krążące w szopach wysusza powierzchnię ścian, przez co pokrywają się one wykwitami saletrowemi. Skoro saletra utworzyła się w dostatecznej ilości, na co potrzeba około dwóch do trzech lat, wtedy skrobą się ściany do pewnej grubości, a szczątki zeszkrobane poddają stosownemu ługowaniu.

§ 547. Te *sztuczne saletrarnie* zastąpić można systematyczném ługowaniem starych gruzów, tynków nasaletrowanych, skrobanych z dolnych części starych domów.

Ługowanie to w ten sposób prowadzić należy, ażeby z materyałów tych wydobyć największą ilość saletry, używając przytém jak najmniej wody dla uniknienia parowania zbyt wielkiej jęj ilości, coby pociągało znaczny koszt za sobą.

W tym celu, umieszcza się w kadzi około 1 metra sześciennego potłuczonego tynku i dodaje pewną ilość wody, jeden metr sześcienny naprzykład, dla nasiąknięcia dokładnego. Po dwunastu godzinach, kurkiem umieszczonym u dna kadzi, ściąga się wszystek płyn jaki ocieknie i zastępuje go nową ilością wody, którą znowu spuszcza po upływie dwunastu godzin stania na tynku, który już uległ pierwszemu przemyciu. Druga ta ilość wody zastępuje się trzecią, następnie czwartą i tak dalej, dopóki spuszczały płyn zawiera jeszcze saletrę. Tym sposobem postępować można

aż do sześciu ługowań, a wtedy robotę za ukończoną uważać należy.

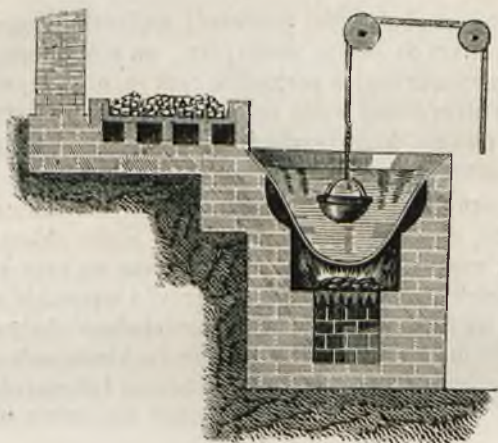
Jeżeli teraz obok kadzi pierwszej umieścimy szereg kadzi zawierających świeże materyały, na które kolejno się nalewa rozmaite ługi w porządku, jak je otrzymano, to nakoniec otrzymamy wodę zupełnie nasyconą saletrą, której odparowanie dosyć szybko i z niewielkim kosztem dokonać można.

Tynk, oprócz materyj nierozpuszczalnych zawiera azotan potażu, azotany wapna i magnezyi; nadto chlorki potasu, sodu, wapnia i magnezu, które unoszą się przy ługowaniu. Potrzeba teraz chlorki te wyłączyć i wszystkie azotany zamienić na saletrę. Robi się to przez dodanie do ługów pewnej ilości mleka wapiennego, które rozkłada sole magnezyczne, następnie stosownej ilości węglanu lub siarczanu potażu, który tworzy osad oddzielający się przez ustanie i zlanie.

Azotany obce wydziela się jeszcze cedząc ługi przez warstwę popiołu drzewnego, zawierającego zarazem węglan i siarczan potażu potrzebne do ich zamiany.

Chlorek wapnia, w zetknięciu z siarczanem lub węglanem potażu, przemienia się również w chlorek potasu; płyn więc zawierać będzie azotan potażu, oraz chlorki sodu i potasu, które wydzielić potrzeba. Poddaje się więc płyn parowaniu. Tworzy się naprzód osad materyj błotnistych, które się zbierają w mały kociołek (fig. 139), zawieszony na łańcuchu w pośrodku kotła. Od czasu do czasu, kociołek ten się wyciąga, wyléwa zeń ług, wybiera materye ziemne, a następnie wpuszcza go znowu do wrzącego kotła. Chlorki, które na gorąco mają prawie taką samą rozpuszczalność, jak i na zimno, osiadają w miarę jak płyn się zagęszcza. Roztwór dostatecznie jest stężony, skoro kropla jego puszczona na ciało zimne, krzepnie w skutek krystalizacji. Wtedy płyn zléwa się do zbiorników, w których stygnąc osadza kryształy azotanu potażu, zawierające jeszcze chlorek potasu i sodu.

Fig. 139.



§ 548. Działanie, przez które chlorki wyłączają się z saletry, zowie się *rafinowaniem*; odbywa się w sposób następujący: Podczas pierwszej krystalizacji saletry w chwili, kiedy płyn stygnie, miesza się go ciągle aż do zupełnego ostudzenia wielkimi kociubami. dla rozdzielenia osiadających kryształów. Kryształy te kładą się do naczyń mających postać przewróconych stożków, których wierzchołek ma otwór, przez który ociekają lugi pokrystaliczne. Następnie przygotowuje się na zimno nasycony roztwór saletry czystej w wodzie i nalewa na saletrę surową. Roztwór ten unosząc chlorki, na ich miejsce osadza azotan potażu; skoro płyn ociekający jest czystą saletrą, co można spróbować azotanem srebra, wtedy drobne te kryształy poddają się nowej krystalizacji i saletra otrzymuje je w tej postaci, w jakiej ją w handlu widzimy.

§ 549. Potrzeba bywa czasami oznaczyć ilość azotanu potażu zawartego w danej wadze saletry surowej. Dla dokonania tego podawano rozmaite sposoby; jednym z najlepszych jest następujący: 5 gramów czystego azotanu pota-



żu pali się z węglem; tym sposobem otrzymuje się pewna ilość węglanu, wymagająca pewnej objętości słabego kwasu siarczanego dla przejścia w siarczan obojętny potażu. Po tém pierwszém doświadczeniu, pali się z węglem 5 gramów surowej saletry; azotan potażu zamienia się na węglan; chlorki się nie zmieniają. Mięszaninę tę rozpuszcza się w wodzie i dodaje powoli roztworu kwasu siarczanego tój samej mocy jak poprzedni; ilość użytego kwasu siarczanego proporcjonalna jest do ilości węglanu potażu zawartego w mięszaninie, a więc i do ilości azotanu potażu znajdującego się w surowej saletrze. Oznaczenie więc czystej saletry srowadza się do próby alkalimetrycznej.

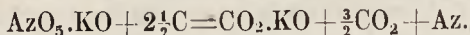
§ 550. Azotan potażu rozkłada się węglem. Utworzone produkta bywają różne, wedle ilości użytych materyj.

Jeżeli weźmiemy 1 równoważnik saletry i 1 węgla, otrzymamy:



tu tworzy się 5 objętości gazu.

Jeżeli użyjemy  $2\frac{1}{2}$  równoważników węgla, to mamy



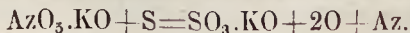
Tu otrzymujemy także 5 objętości gazów; ale ponieważ palenie daleko jest żywsze niż w pierwszym razie i wywiązane ciepło większe, przeto siła rozprężliwości gazów daleko jest większa.

Nakoniec, jeżeli użyjemy 4 równoważniki węgla, otrzymamy:

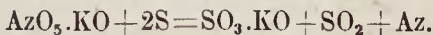


W tym ostatnim razie tworzy się 8 objętości gazów; ale ponieważ palenie jest słabsze, niż w dwóch poprzedzających razach, przeto siła prężności jest mniejsza.

Siarka na gorąco również rozkłada azotan potażu;



Mieszanina ta palniejsza jest od poprzedzających, ale mniej wywiązuje gazów. W rzeczy samej tworzą się tu tylko 4 objętości produktów gazowych. Podwajając ilość siarki otrzymujemy:



Tu, jak poprzednio, tworzy się tylko 4 objętości gazu, ale temperatura wyższa się wywiązuje.

Mieszaniny więc saletry i węgla tworzą większą objętość gazu, aniżeli mieszaniny saletry i siarki, ale te ostatnie są palniejsze.

Przez zmieszanie 3 części saletry, 2 potażu i 1 siarki, otrzymujemy proszek wybuchający z niezmierną siłą za ogrzaniem nieco wyżej nad punkt topliwości siarki. Tworzy się wtedy prawdopodobnie siarek potasu, który jest palniejszy przy niższej temperaturze, aniżeli sama siarka i który rozchodząc się po całej massie, rozkłada w jednej chwili kwas azotny.

§ 551. Mieszając saletrę, siarkę i węgiel we właściwych stosunkach, otrzymujemy mieszaniny nazywane *prochem*, którego użytki wszystkim są znane. Saletra i siarka używane do wyrabiania prochu, powinny być bardzo czyste. Saletra nie powinna zawierać chlorków, któreby dały proch wilgotniejszy i wkrótce zniszczyły jego własności. Siarka lepsza jest przepędzana w massie od kwiatu siarczanego nieprzemywanego, który zatrzymuje zawsze kwas siarkawy i siarczany.

Nie wszystkie węgle są równie dobre do wyrabiania prochu. Potrzeba ażeby węgiel palił się prawie bez resztku, żeby był lekki, suchy i łatwy do sproszkowania. Węgiel czeremchowy najwyżej się ceni w prochniach francuzkich. Używa się gałęzi całych lub rozszczepianych i pociętych, mających około 2 centymetry średnicy. Zwęglenie odbywa się w dołach lub piecach, czasami przez przepędzenie w walcach żelaznych.

Węgiel przygotowany w walcach służy na wyrób prochu do polowania. Uległ on bardziej przypaleniu niż wyprażeniu i zawiera jeszcze znaczną ilość wodoru. Proch z takiego węgla wyrobiony rozrywa i nie zda się jako proch armatni.

Najlepszym dla danej broni prochem jest ten, który spala się zupełnie w czasie przebiegu kuli przez lufę i udziela pociskowi nie gwałtownie, ale stopniowo, całej możliwej siły rzutu.

Niezależnie od przyczyn poprzednich, mających wielki wpływ na przymioty prochu, są jeszcze i inne, których skutek należy jest stwierdzony; a temi są: postać i drobność ziarna, jego gładkość, a mianowicie gęstość prochowej masy.

Na tém zależą cztery gatunki prochu używanego we Francyi, których skład jest następujący:

	Proch wojenny.	Proch myśliwski.	Proch mi-nowy-	Proch handlowy.
Saletry . . . . .	75,0	78	65	62
Węgla . . . . .	12,5	12	15	18
Siarki . . . . .	12,5	10	20	20
	<hr/> 100,0	<hr/> 100	<hr/> 100	<hr/> 100

§ 552. W fabrykacyi tej używa się trzech sposobów, znanych pod nazwą *sposobu stępowego*, *prochu okrągłego* i *sposobu młynkowego*. Tu wzmiankę tylko o nich zrobimy.

Sposób *stępowy*, najdawniejszy, używa się dziś jeszcze przed innemi, daje bowiem najlepsze prochy.

Stępy do tej fabrykacyi służące, urządzone są w dwa szeregi po dwanaście w każdym; wyżłobione są one w jednym dębowym kłocu, a stęple również dębowe, poruszają się kołem wodnym.

W każdą stępę kładzie się 1<sup>k</sup>,250 węgla i oblewa litrem wody, następnie stępel w bieg puszcza; po upływie pół godziny zatrzymuje i miesza ręką wszystkie trzy materye.

oblewając je znowu  $\frac{1}{2}$  litrem wody. Robota trwać powinna czternaście godzin, przy mieszaniu masy co godzina miedzianą łopatką. Ciasto wychodzące ze stępy ziarnuje się i suszy na wolnym powietrzu, albo ciepłem sztucznym.

Sposób *okrągłego prochu* polega na ucieraniu w żelaznych beczkach, 12,5 części siarki i 12,5 węgla; skoro materye te należycie są utarte, dodaje się 75 części saletry i miesza jak najdokładniej. Ciasto poddaje się ziarnowaniu i wyrównaniu, polerowaniu i wysuszeniu w stosownie urządzonych przyrządach.

W sposobie *młynkowym*, węgiel i siarka poddają się przedwstępniemu utarciu w beczkach. Skoro takowe ukończonym zostanie, proch jest jednorodny i w palcach czuć się nie daje, dodaje się saletry i znowu się uciera w stosownym przyrządzie. Druga ta robota trwa dwanaście godzin. Materya obłana wodą idzie pod kamienie, które ją mieszają ostatecznie i robią zbitą. Z masy takiej wyrabia się proch myśliwski.

Proch zamieniony *w ziarna i wyrównany*, poddaje się następnie *wysuszeniu*

Proch myśliwski poddaje się nadto *szlifowaniu*, która nadaje prochowi powierzchnię gładką i błyszczącą, zwiększa jego gęstość i lepiej przechowywać go daje.

§ 553. Proch zapalić się może przez uderzenie, lub nagłe podwyższenie temperatury.

Iskra elektryczna może proch zapalić. Wystawiony na działanie ciepła, proch daje różne wypadki. Jeżeli zetknięty jest z ciałem rozżarzonem, wtedy natychmiast się zapala i wybucha. Taki skutek wywierają cząsteczki rozżarzonego żelaza, które skałka odrywa od kurka. Nie trzeba ztąd wnioskować jednak, że proch bardzo się łatwo zapala: potrzeba bowiem rzeczywiście do czerwoności ogrzać cząstkę masy prochowej. o której zapalenie chodzi.

Produkta rozkładu prochu są dosyć liczne: jedne są gazowe, drugie stałe. Pierwsze składają się z kwasu węglanego, tlenku węgla, azotu, pary wodnej, nieco siarkowo-



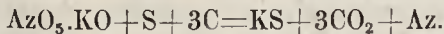
doru; w osadzie otrzymuje się siarek potasu. Tym sposobem pierwiastki prochu przez rozkład zamieniają się na gazy, których temperatura bardzo jest wysoka, co nam objaśnia wybuch i potężne skutki prochu.

Według Gay-Lussac'a, z 1 iitra prochu ważącego 900 gramów, otrzymuje się 450 litrów gazu przy 0 stopni i  $0^m,760$ . Doświadczenia te robione były puszczając proch po ziarnku do rurki do czerwoności ogrzanej i urządzonej do zebrania gazów. Ażeby wypadki te mogły wyrażać rzeczywistą siłę prochu, potrzeba pamiętać o podwyższeniu temperatury, jaka następuje w chwili wybuchu.

Łatwą jest zresztą obliczyć rachunkiem w sposób przybliżony, stosunek, jaki istnieje pomiędzy objętością prochu a objętością gazów przez wybuch otrzymanych. Względne wagi saletry, węgla i siarki, wchodzące do składu prochu używanego bardzo są do następujących liczb zbliżone:

Saletry . . . . .	74,8.
Węgla . . . . .	13,3.
Siarki . . . . .	11,9.
	<hr/>
	100,0.

Co odpowiada 3 równoważnikom węgla na 1 równoważnik siarki i azotanu potażu. Gdyby spalanie podobnej mieszaniny odbywało się w sposób normalny, to w pozostałości otrzymywalibyśmy tylko siarek potasu; produkta gazowe składałyby się tylko wyłącznie z azotu i kwasu węglanego. Wyraża to następujące równanie:



Z równania zaś tego bardzo łatwo wyprowadzić objętość gazów utworzonych z 1 objętości téj mieszaniny. W rzeczy saméj, przypuścemy na chwilę, że gęstość prochu równa jest gęstości wody, co mało od rzeczywistości odstępuje i rozmaite symbola tego równania zastąpmy ich liczebnymi wartościami, to znajdziemy, że:

135 gramów proszku czyli  $0^{\text{lit}},135$  wydzielają 14 gramów azotu, czyli  $11^{\text{lit}},20 + 66$  gramów kwasu węglanego, czyli  $33^{\text{lit}},4$ ; co stanowi razem  $44^{\text{lit}},6$  gazów niezmiennych.

Jeżeli teraz ułożymy proporcję

$$0^{\text{lit}},135 : 44^{\text{lit}},6 = 1 \text{ litr prochu} : x,$$

otrzymamy:

$$x = 330.$$

Ztąd widzimy, że 1 litr prochu dostarcza 330 litrów gazu przy temperaturze 0 stopni i pod ciśnieniem  $0^{\text{m}},760$ . Jeżeli teraz przypuścimy, że przy wysokiiej temperaturze wywiązanej przez spalenie prochu, mieszanina zajmuje trzy razy większą objętość, to widzimy, że 1 litr prochu da około 1000 litrów czyli 1 metr sześcienny gazu. Pojmujemy ztąd jaką siłę rzutu może wywołać podobna mieszanina.

§ 554. *Rozbiór prochu.* Przy rozbiorze prochu oznacza się naprzód ilość wody, jaką zawiera, co łatwo się osiąga poddając go temperaturze 100 stopni w rurce, przez którą przechodzi strumień suchego powietrza, dopóty, dopóki proch więcej nie traci na wadze.

Ilość saletry otrzymuje się ługując daną wagę wysuszonego prochu wodą. Ług ten paruje się do suchości a osad topi wołnem ciepłem.

Dla oddzielenia siarki od węgla można użyć rozmaitych sposobów.

1) Osad pozostały po wylugowaniu prochu suszy się, następnie wsypuje do rurki szklanej o dwóch dosyć siebie bliskich bańkach i przepuszcza strumień suchego wodoru. Ogrzewając stosownie, można ulotnić siarkę, która z pierwszej bańki przechodzi do drugiej. Skoro już więcej siarki się nie ulatnia, przyrząd się studzi i węgiel waży; różnica wagi wskazuje ilość siarki. Sposób ten daje tylko przybliżone wypadki.

Lepiej jest ługować wysuszoną mieszaninę siarki i węgla siarkiem węglanym rozpuszczonym w wyskoku lub eterze.

Tak wydzielony węgiel nie jest jeszcze węglem czystym, potrzeba go więc spalić w przyrządzie używanym do rozbiórów organicznych. Rozbiór ten szczególnie jest ważnym przy prochu robionym z węgla rudego, zawierającym pewną ilość wodoru i tlenu, a których obecność wielki wpływ na palność prochu wywiera.

Jeżeli chodzi o bezpośrednie wyznaczenie ilości siarki, to wypada użyć metody P. Gay-Lussac, polegającej na zamianie siarki w siarczan potażu, przy pomocy mieszaniny saletry i węglanu potażu. Ponieważ odczyn saletry na siarkę i węgiel wywołałby wybuch zbyt gwałtowny, przeto działanie to miarkuje się przez dodanie do mieszaniny nadmiaru soli kuchennej, odgrywającej rolę ciała obojętnego, rozdzielającego tylko masę mechanicznie.

Mieszanina ogrzewa się w tyglu do czerwoności. Po ostudzeniu masa ługuje się wodą, następnie kwasem azotowym, który rozłoży węglan alkaliczny, jak również azoton utworzony podczas odczynu; otrzymany płyn z lekkim odczynem kwaśnym strąca się wtedy azotanem baryty; tym sposobem otrzymujemy nierozpuszczalny siarczan baryty, z którego wagi oznacza się ilość siarki. Do tego dosyć jest ułożyć następującą proporcję:

$$116,5 : 16 = p : x.$$

AZOTON POTAZU. R=85 lub 1062,5.

§ 555. Sól tę otrzymać można albo stykając stężony roztwór potażu z mieszaniną jednej objętości tlenu, z dwoma objętościami dwutlenku azotu; albo przepuszczając przez ług alkaliczny mieszaninę gazową, wydzielającą się przy traktowaniu mączki kwasem azotowym; albo na koniec poddając umiarkowanemu wypaleniu azoton potażu, który

w tym razie traci, jak to wyżej widzieliśmy, trzecią część swego tlenu, zmieniając się w azot.

Sól ta jakimkolwiek z powyżej podanych sposobów otrzymana, zawsze rozplywa się w powietrzu i krystalizuje z trudnością. Kwasy rozkładają ją wydzielając dymy czerwone.

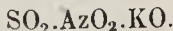
#### NITROSIARCZAN POTAZU.

§ 556. Dwutlenek azotu w temperaturze —10 do —20 stopni bywa pochłaniany przez siarkon potażu i tworzy sól szczególną. *nitrosiarczan potażu*. Jeżeli zamiast działania dwutlenkiem azotu na siarkon alkaliczny w tak niskiej temperaturze, działać nim będziemy przy zwyczajnej, to wtedy powstaje siarczan potażu a współcześnie wydzielą się czysty tlenek azotu, którego objętość wyrównywa połowie objętości użytego dwutlenku.

Nitrosiarczan potażu przedstawia się pod postacią nieforemnych słupów sześciokątnych podobnych do kryształów azotanu potażu.

Roztwór jego wodny rozkłada się samowolnie na zimno: rozkład ten za ogrzaniem następuje w mgnieniu oka.

Skład nitrosiarczanu potażu wyraża się wzorem:



Kwas nitrosiarczany prawdopodobnie łączy się tylko z zasadami alkalicznymi. W rzeczy samej, dolewając roztworu nitrosiarczanu potażu do soli ziemnej lub metalicznej, otrzymujemy natychmiast siarczan z wydzieleniem tlenku azotu.

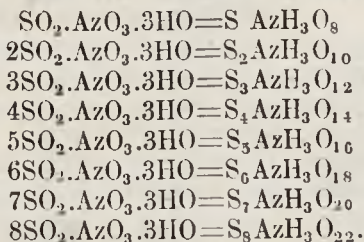


## SOLE SIARKO-AZOTOWE.

§ 557. Przepuszczając strumień kwasu siarkawego przez roztwór stężony azotanu potażu, otrzymujemy szereg bardzo ciekawych soli, których odkrycie winniśmy P. Fremy. Sole te powstają z połączenia potażu z kwasami zawierającymi tlen, siarkę, wodór i azot.

Związki te nie przedstawiające żadnych własności charakteryzujących pierwiastki z których powstały, przybliżają się raczej ruchliwością swych elementów do produktów organicznej przyrody.

Ugrupowanie poczwórne stanowiące kwasy siarkoazotowe trwałem jest tylko w obecności zasady organicznej: jeżeli więc chcemy kwasy te oddzielić lub połączyć z mniej silnymi jak potaż zasadami, natychmiast wywołujemy ich rozkład. Działanie bezpośrednie kwasu siarkowego na azotan potażu daje mnogie związki, dające się odwzorować w sposób następujący:



Dotąd tylko trzeci, czwarty, piąty i ósmy związek tego szeregu zostały wydzielone. Wszystkie te związki są wielozasadowymi i przybierają wiele równoważników zasady dla utworzenia soli obojętnych.

Sole przez te kwasy utworzone mogą się zmieniać pod wpływem pewnych odczynników i tworzyć pewne nowe związki.

Kwasy siarkoazotowe przedstawiają tę ciekawą i nader charakterystyczną własność, że pod wpływem lekkiego ciepła lub wody wrzącej rozpadają się na kwas siarczany i amoniak. Rozkładowi temu towarzyszy wedle przyrody soli wydzielenie tlenu lub kwasu siarkawego.

Elementa tworzące te ciekawe związki, znajdują się w stanie nietrwałej równowagi i przy najslabszym wpływie usiłują wrócić ostatecznie do trwałego stanu, a mianowicie przejść w siarczany amonii.

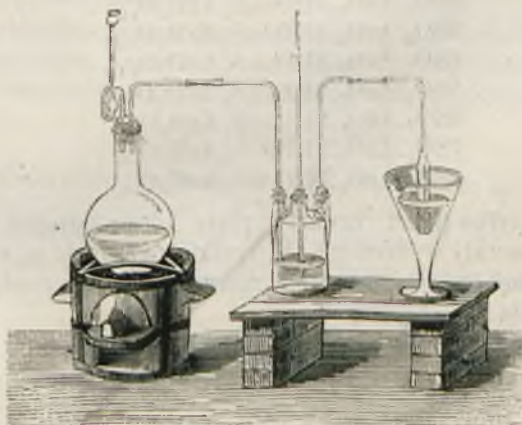
Nie możemy tu wchodzić w dalsze szczegóły nad temi ciekawemi związkami, przechodzilibyśmy bowiem za granicę niniejszego kursu.

#### CHLORAN POTAZU.

§ 558. Sol tę otrzymać można przepuszczając do nasycenia strumień chloru przez roztwór stężony potażu (fig. 140). Działanie w sposób następujący objaśnić można:



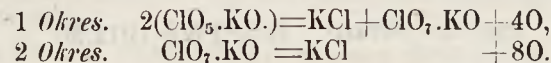
Fig. 140.



Krystalizuje w łuszczyki sześciokątne z blaskiem perłowym. W powietrzu się nie zmienia. Nerozpuszcza się w wyskoku.

100 części wody	rozpuszczają go	3,33 przy	0°,0
„	„	18,96 przy	49,0
„	„	60,40 przy	104,78

Ogrzewany, topi się w temperaturze około 400 stopni. W wyższej temperaturze rozkłada się na chlorek potasu, nadchloran potażu i tlen. Jeszcze w wyższej temperaturze i nadchloran rozkłada się na tlen i chlorek potasu. Rozkłady te w następujący sposób wyrazić można:



Ucierając w moździerzu mieszaninę chloranu potażu z siarką, otrzymujemy cząstkowe wybuchy. Wybuch taki daleko jest silniejszy, jeżeli mieszaninę podobną uderzamy młotkiem na kowadle. Mieszanina chloranu potażu i siarku antymonu wybucha bardzo gwałtownie, jeżeli po zawinięciu w papier, młotkiem uderzoną zostanie.

Użycie chloranu potażu bardzo jest ograniczone. Próbowano używać go w małych ilościach do prochu, ale wkrótce tego zaniechano dla własności rozrywania, jakiej prochowi udziela. Używa się go w pracowniach chemicznych dla przygotowania tlenu. Przez pewien czas używano go do pewnego rodzaju dawniej bardzo upowszechnionych zapalek, a które zasadzały się na wzajemnym działaniu kwasu siarczanego i chloranu potażu.

W tym celu zarabia się 30 części chloranu potażu z wodą gummową, dodaje się do tego 10 części kwiatu siarczanego i benzoesu w proszku, wręście cynobru lub indygo dla zabarwienia mieszaniny. Koniec każdej zapalniczki macza się w tej mieszaninie i suszy. Zanurzając zapalniczkę w kwasie siarczanym, masa się zapala i ogień drewnianki udziela.

Obecnie chloran potażu używa się do roboty zapalek zapalających się przez potarcie. (Zobacz § 129).

PODCHLORON POTAZU.  $R=90,5$  lub  $1131,25$ .

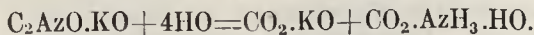
§ 559. Sól ta posiada woń przypominającą kwas podchlorawy. Bardzo jest nietrwała, niszczy materye organiczne i odbarwia wszystkie barwniki.

Otrzymuje się ją przepuszczając nadmiar chloru przez roztwór rozcieńczony potażu; zawiera ona wtedy chlorek potasu. Mięszanina ta używana do niszczenia barwników, znaną jest w sztukach pod nazwą *wody bielącej* (eau de javelle).

CYANIAN POTAZU.  $R=81$  lub  $1012,50$ .

§ 560. Sól ta krystalizuje w cienkie blaszki bardzo podobne do chloranu potażu. Kryształy bezwodne posiadają smak chłodzący. Wytrzymuje temperaturę czerwoną bez rozkładu, jeżeli wypalenie odbywa się bez przystępu wilgotnego powietrza.

Wrzenie z wodą rozkłada ją, wydziela się wtedy węglan amonii a pozostałość jest węglanem potażu; wyraża się to równaniem:



Gotowany z roztworem siarczanu amonii, cyanian potażu rozkłada się tworząc mocznik, który wydzielić można parując płyn do suchości a osad traktując wysokościem.

Sól ta według P. Wöehlr łatwo się otrzymuje, ogrzewając do poczynającej się czerwoności ściśłą mięszaninę żelazocyanku potasu, węglanu potażu i nadtlenniku manganu.

Mięsza się starannie 6 części uprzednio wysuszonego żelazocyanku z 2 częściami bezwodnego węglanu potażu i 8 częściami delikatnie sproszkowanego nadtlenniku manganu. Mięszaninę ogrzewa się w piecu w ciemno-czerwonej temperaturze dopóty, dopóki mała ilość materyi rozpuszczonej w wodzie nie daje więcej błękitu pruskiego z solami tlenni-



ku żelaza. Wtedy pozwala się massie ostygnąć, proszkuje się ją i ługuje wrzącym 80 procentowym wyskokiem. Przez ostudzenie cyanian osiada w kryształach. Sól ta musi być przechowywaną w bardzo suchych naczyniach, inaczey rozkłada się, jak to wyżej widzieliśmy, na węglany potażu i amonii.

## CHARAKTERY SOLI POTĄŻOWYCH.

§ 561. Sole potażowe odróżniają się następującemi charakterami:

Z kwasem winnym dają biały osad dwuwinianu potażu. Żeby doświadczenie się udało, nie należy używać zbyt rozcieńczonych roztworów.

Kwas wodofluorkrzemny w roztworach soli potażowych daje osad galaretowaty, który się odrazu nie objawia.

Z kwasem nadchlornym otrzymuje się osad biały nadchloranu potażu.

Roztwór stężony siarczanu glinki z roztworem stężonym soli potażowej tworzy osad biały krystaliczny, który jest alu-  
nem.

Chlorek platyny daje osad żółty, który jest podwójnym związkiem platyny i potasu; osad ten nierozpuszczalny jest w wyskoku.

Pod dmuchawką, sole potażu barwią na fioletowo koniec zewnętrznego płomienia. Zabarwienie to zakryte bywa przy najmniejszym śladzie soli sodowych.

**S O D.** R=23 lub 287,5.

§ 562. Jest to jeden z metalów najpospolitszych w przyrodzie; w rzeczy samej, spotykamy go pod postacią krzemianu w niektórych skałach i w wodzie morskiej pod postacią chlorku sodu. Ten sam chlorek sodu istnieje w ogromnych pokładach w niektórych miejscowościach: w tym razie nosi nazwisko *soli kamiennój*.

Sposoby otrzymywania sodu są zupełnie takie same, jakie opisaliśmy wyżej przy otrzymywaniu potasu; trudniej go jednak otrzymać w lufie karabinowej z powodu mniejszej lotności wodanu jego. Używając sposobu Brunnera, nie potrzeba używać winianu sody; mieszanina robi się z roztworu węglanu sody w jak najmniejszej ilości wody, dodając do niego około trzeciej części na objętość delikatnego proszku drzewnego węgla i zarabiając na jednorodne ciasto, które się suszy następnie. Do suchej mieszaniny dodaje się pewną ilość węgla drzewnego w małych kawałkach, ażeby masę zrobić gębczą i dopiero wprowadza ją do żelaznej butli. Ponieważ sod lotniejszy jest od potasu, nie ma więc potrzeby tak wysokiej temperatury.

§ 563. Sposób przygotowania sodu został w ostatnich czasach zmieniony przez P. Deville, co pozwala z danej wagi węglanu sody otrzymać większą ilość metalu. Zamiast powyżej wskazanę mieszaninę, P. Deville używa wysuszonego węglanu sody, do którego dodaje delikatnego proszku węgla kamiennego w ilości 45 na 100 mieszaniny.

Temperatura potrzebna do otrzymania sodu nie jest tak wysoka, jak sobie wystawiają; butla po rtęci zwykle tu służyć może i nie niszczy się podczas roboty, jeżeli się oblepi w sposób przez PP. Gay-Lussac i Thenard podany przy otrzymywaniu potasu ich sposobem. Ponieważ sod tak łatwo się destyluje, jak potas, można więc użyć przyrządu PP. Donny i Maresca, z tą tylko zmianą, że przyrząd nie jest

w całej swęj szerokości otwarty, ale prawie zupełnie zamknięty i ma jeden tylko mały otwór, którym powstałe gazy uchodzą.

W razie przygotowywania sodu na wielką skalę, potrzeba koniecznie używać węgla w niewielkim nadmiarze a szczególnie dodać materyi obojętnej dla lepszego rozdzielenia masy. Materją tą może być węglan wapna.

Mięszanina robi się w następującym stosunku :

Węglanu sody . . . . .	717
Węgla . . . . .	175
Węglanu wapna . . . . .	108
	<hr/>
	1000.

Węglan sody bierze się wysuszony, węgiel i kręda sproszkowane, zagniata się je z olejem na suche ciasto i wypala w butli od rtęci, uciętej, stanowiącej tygiel i stosownie zamkniętej. Szarą gębczastą materję przez to wypalenie otrzymaną, tłucze się i napełnia nią aparat, a następnie postępuje, jak przy otrzymywaniu potasu. Biorąc 1400 gramów mięszaniny, można otrzymać 400 gramów surowego sodu. W butli jako osad, pozostaje wapno i węgiel.

Ponieważ sod zmienia się w powietrzu i rozkłada wodę w najniższych nawet temperaturach pochłaniając jęj tlen, potrzeba więc go jak potas przechowywać we flaszках całkowicie napełnionych; nafta bowiem składa się tylko z wodoru i węgla.

§ 564. Sod swemi charakterami fizycznemi bardzo jest podobny do potasu. Posiada on świetną białą barwę, z blaskiem metalicznym; w temperaturze zwyczajnej jest miękkim i bardzo ciągly: można go łatwo krajać; świeża powierzchnia odcięta przedstawia żywy blask metaliczny, który wkrótce niknie pod wpływem tlenu powietrza, mniej jednak szybko, jak w potasie. Rozmiękcza się w 50 stopniach, w 90 stopniach w ciecz przechodzi; w tym stanie można go przelęwać w powietrzu bez zmiany, kiedy przeciwnie potas w tym razie bardzo się szybko utlenia. Wrze przy temperaturze

czerwonej, a ulatnia się w niższej, jak potas, temperaturze.

W zetknięciu z wodą bardzo się szybko utlenia, ale wywiązujące się przytém ciepło niedostateczne jest do zapalenia wydzielonego wodoru. Można jednak wodor zapalić nie dozwalając kulce sodu biegać po powierzchni wody; w tym celu, trzeba ją puścić na gęsty roztwór gummy w wodzie, albo włożyć w otwór zrobiony w bibule mokrej w kilkoro złożonej i napełnionej wodą.

Gęstość sodu jest większa, jak gęstość potasu; wynosi ona 0,972.

Sod łatwo się łączy z potasem, 1 część sodu i 1 do 10 części potasu dają spż jeszcze ciekły przy 0 stopni, podobny do rtęci.

§ 565. Znamy dwa związki sodu z tlenem: odpowiadają one związkom potasu i tak samo się otrzymują; wzór ich następnny:

Tlenek sodu =  $\text{NaO}$ , nadtlenuk =  $\text{NaO}_3$ .

Ponieważ związki te żadnej nie przedstawiają ważności, wskazujemy tu tylko ich istnienie.

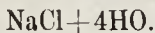
*Wodan sody* otrzymuje się jak wodan potażu, traktując węglan sody wapnem. Po tych samych cechach poznaje się, że działanie skończone zostało. Związek zamieniony w ciało stałe odparowaniem i stopieniem, tę samą postać przedstawia, cò i wodan potażu. Posiada on wszelako własność pozwalającą go odróżnić od wodanu potażu; pozostawiony bowiem w powietrzu, przyciąga wilgoć i rozplywa się, następnie pochłania kwas węglany z powietrza i przechodzi w węglan sody, który wietrzeje. Potaż w tych samych okolicznościach pozostaje zawsze ciekłym, bo utworzony węglan potażu rozplywa się również w powietrzu.

§ 566. Sod z chlorem, bromem, jodem, cyanem i t. p. tworzy szereg związków, z których jeden tylko jest ważny, mianowicie chlorek sodu.



CHLOREK SODU.  $R=48,5$  lub  $731,25$ .

§ 567. Chlorek sodu krystalizuje w sześciiany, jak chlorek potasu. Jest on bezwodny, osiadając z gorącego roztworu tworzy drobne kryształy, daleko zaś większe, jeżeli krystalizuje przez samowolne parowanie. Wykrystalizowany z roztworu ostudzonego do  $-12$  stopni, zatrzymuje wodę krystaliczną i przybiera postać słupów; kryształy jego mają wtedy wzór:



Ogrzana do czerwoności sól taka naprzód trzeszczy, a następnie topi się bez rozkładu.

Rozpuszczalność soli tej w wodzie słabo wzrasta z temperaturą. Linia wyrażająca jej rozpuszczalność ma postać prostej linii bardzo mało ku osi temperatur pochyłonej.

100 części wody rozpuszcza	35,8	soli	$13^{\circ},0$
„	35,9	„	$16,0$
„	37,1	„	$59,9$
„	40,4	„	$109,0$ .

Chlorek sodu nie zmienia się w powietrzu w zwyczajnych okolicznościach, ale rozpływa się, skoro wilgociomierz okazuje przeszło  $86$  stopni. Sól handlowa zawsze jest prawie wilgotna: pochodzi to od stałej obecności w soli chlorku magnezu i nieco chlorku wapnia, soli bardzo chciwie przyciągających wilgoć z powietrza.

§ 568. Chlorek sodu istnieje w przyrodzie w wielkiej obfitości; dobywają go z wody morskiej, dla tego po francuzku zowie się *solą morską*. Spotykamy go nadto w łonie ziemi, gdzie tworzy znaczne pokłady, znane pod nazwą *soli kamiennęj*.

Woda morska zawiera średnio:

Chlorku sodu . . . . .	2,50
Chlorku magnezu . . . . .	0,35
Siarczanu magnezyi . . . . .	0,58
Węglanu wapna i magnezyi	0,02
Siarczanu wapna . . . . .	0,01
Wody . . . . .	96,54
	<hr/>
	100,00.

Zawiera prócz tego małe ilości bromków i jodków.

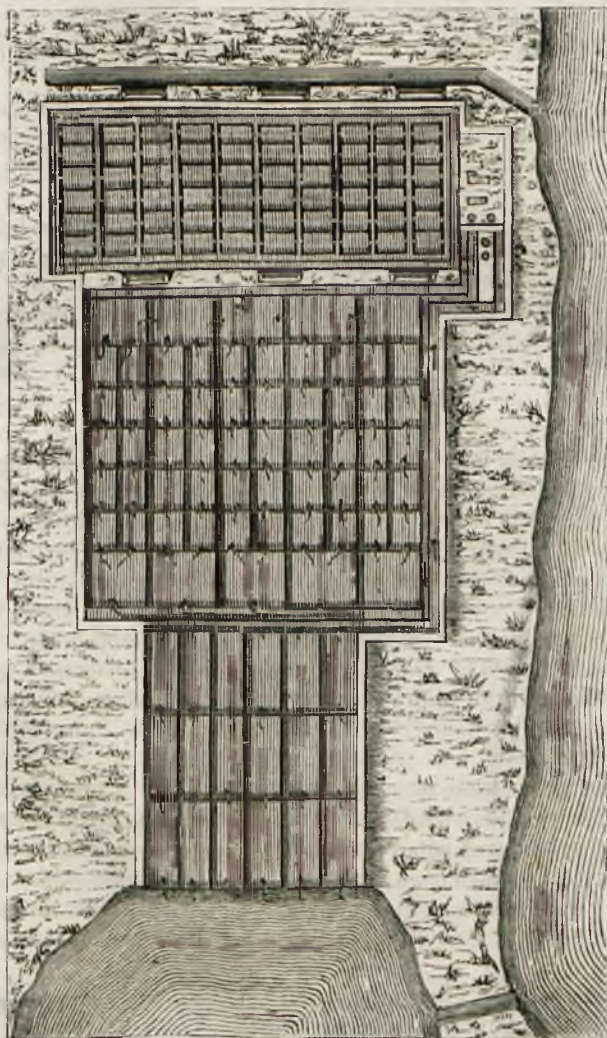
Dwóch różnych używa się sposobów do otrzymania soli kuchennej z wody morskiej. Pierwszy polega na poddaniu wody morskiej samowolnemu parowaniu; drugi, który się tylko w okolicach północnych używa, polega na pozostawieniu wody w niskiej temperaturze, która część jej w postaci lodu wydziela i pozostawia dosyć stężony roztwór, który korzystnie już ogniem odparować można.

Opiszemy tu tylko sposób pierwszy, najwięcej używany we Francyi, na brzegach Oceanu i morza Śródziemnego.

§ 569. Wodę morską albo kanałami, albo korzystając z przypływu, sprowadza się do obszernych zbiorników, zwanych *bagnami solonkowemi* (fig. 141), wykopanych w ziemi i dla nieprzesiäkania wylepionych gliną. Zbiorniki te niegłębokie, podzielone są na małe odpowiadające sobie przedziały, tak urządzone, że woda bardzo powoli, za pomocą stosownie urządzonych spadków przepływać może do zbiorników mniejszych, gdzie dosyć szybko paruje. Wody, które przez stężenie osadziły część soli nierozpuszczalnych idą do ogólnego zbiornika, skąd za pomocą pomp przelewane są do nowych zbiorników, w których parując osadzają sól kuchenną. Postępowanie takie odbywa się przez cały czas ciepły.

Sól otrzymaną gromadzą w stosy dla ocieknięcia; w tym stanie jest ona dosyć czystą dla handlowego użytku. Wszelako zawiera jeszcze materye obce, jedne rozpuszczalne, drugie nierozpuszczalne, od których się ją oczyszcza przez powtórna krystalizacyę.

Fig. 141.



Wody, z których osiadł chlorek sodu, zwane *ługami pokryształicznymi bagien solankowych*, zawierają jeszcze wiele materji, których otrzymanie znaczną przedstawia wartość.

Ługi te poddane parowaniu, osadzają naprzód mieszaninę chlorku sodu z siarczanem magnezyi, następnie podwójny siarczan potażu i magnezyi, podwójny chlorek potasu i magnezu, w ostatku chlorek magnezu.

Traktując stosownie osad pierwszy, można z niego łatwo wydobyć siarczan magnezyi, ale korzystniiej jest mieszaninę tę rozpuścić w wodzie solą kuchenną nasyconej i roztwór ten wystawić na najniższą jak można temperaturę. Ponieważ w temperaturze tej, siarczan sody ze wszystkich soli, jakie tu utworzyć się mogą, jest najmniiej rozpuszczalny, szczególnie w obecności chlorku sodu, następuje więc podwójny rozkład tworzący tę sól, a w ługu pokryształicznym pozostaje chlorek magnezu. Że zaś siarczan sody daleko więcej jest rozpuszczalny w wodzie nasyconej chlorkiem magnezu, niż w wodzie czystej i rozpuszczalność ta znacznie wzrasta z temperaturą, jeżeli więc roztwór taki ogrzewać będziemy, to większa część osadzonego siarczanu sody powtórnie się rozpuści. Ponieważ zaś naodwrot, siarczan sody mniej jest rozpuszczalny w wodzie nasyconej chlorkiem sodu, niż w wodzie czystej, pojmujemy więc, że do pierwotnej mieszaniny chlorku sodu i siarczanu magnezyi należy dodać nadmiaru soli kuchennej, aby większą jej część zamienić na siarczan sody.

Na tej zasadzie dobywa się siarczan sody z ługu pokryształicznego bagien solankowych, sprowadzając go do zbiorników wyłożonych gliną i korzystając z mrozów zimowych dla rozkładu. Skoro osad siarczanu sody powstanie, zbiera się go, pozwała ociec, i wysusza w piecach. Taki siarczan używa się albo w fabrykacyi szkła, albo dla otrzymania sody sztucznej.

Ług solny, z którego wydzielił się siarczan sody, osadza następnie podwójny siarczan potażu i magnezyi. Rozdzielenie jego na siarczan potażu i siarczan magnezyi, nie jest łat-



twem na wielką skalę, ale można go użyć korzystnie albo do wyrabiania alunu, albo na węglan potażu, używając sposobu podobnego do otrzymywania sody sztucznej, który niżej podamy.

§ 570. Sól kamienna tworzy w łonie ziemi mniej lub więcej znaczne pokłady. Czasami sól ta jest czysta i dobywanie jej uskutecznia się, jak dobywanie węgla kamiennego; potrzeba ją tylko potłuc lub zemleć do użytku. Najznakomitsze kopalnie są: Wieliczka w Polsce i Cardona w Hiszpanii. W Wieliczce natrafia się gatunek soli kamiennęj, która rozpuszczając się w wodzie, trzeszczy. Pochodzi to od wydzielania się małej ilości gazu zawartego w soli pod wysokiem ciśnieniem; jeżeli przez rozpuszczenie, ścianka jamki zawierającej gaz dostatecznie cienką się stała, to gaz ją łamie z trzaskiem. Wydzielający się gaz jest węglowodorem.

Jeżeli pokład soli nie jest czysty, wtedy rozpuszczają ją w samém łonie kopalni. W tym celu wiercą otwór świdrem aż do środka massy. W otwór ten wstawiają ześrubowane rury, których koniec stykający się z solą, zakończony jest durszlakiem; rury te łączą się z pompą ssącą. Otwory te świdrowe wiercą się obok źródła, którego wodę łatwo sprowadzić można do zbiornika wyżłobionego około otworu świdrowego. Wodę wpuszcza się do otworu, a po pozostawieniu w nim do dostatecznego nasycenia, pompuje się ją i poddaje parowaniu. Wody słone są prawie czyste i zawierają 27 procentów soli, jeżeli są nasycone całkowicie.

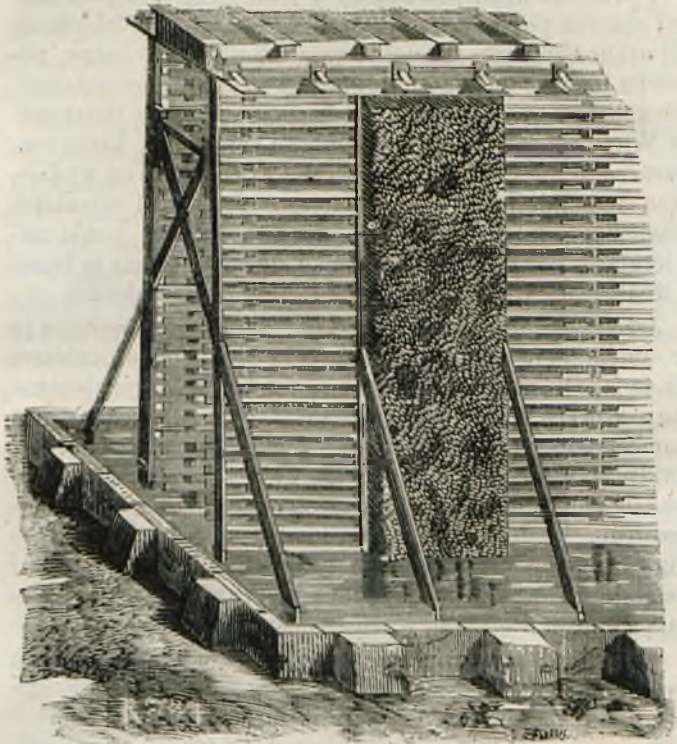
571. W niektórych miejscowościach znajdują się źródła wody słonej, ale roztwory te zwykle są za mało stężone, aby je z korzyścią można było parować ogniem.

Dla oszczędnego otrzymania soli z wód tych, budują się wielkie ściany z rusztowania drzewnego, których przerwy wypełniają się wiązkami ciernia (fig. 142) i to stanowi tak nazwane u nas *łęźnie*.

Nad ścianami temi znajduje się zbiornik, z którego roztwór ściekając przez ciernie, rozdziela się, tracąc w tém szybkim parowaniu część swojej wody. Powtarza się to cztery

do pięciu razy, podnosząc za każdym razem roztwór pompami do zbiornika nad tężniami; poczem roztwór dosyć już jest stężony do odparowania na ogniu. Szybkie więc stęże-

Fig. 142.



nie roztworu zależy od stanu powietrza: dlatego tężnie postawione są pod wiatr stale w tej okolicy wiejący.

§ 572. Chlorek sodu rozpuszczając się w poczwórnej ilości wody, zniża bardzo znacznie jej temperaturę. Roztwór 1 części soli w 4 częściach wody zrzadza oziębienie na  $1^{\circ},9$ ; w podobnych okolicznościach chlorek potasu sprawia zimno

—11°,4. Gay-Lussac wychodząc z tego faktu podawał następujący sposób przybliżonego rozbioru mieszaniny chloru sodu z chlorkiem potasu.

W tym celu, odważa się 400 gramów wody i 100 gramów mieszaniny danej do rozbioru. Zapisuje się temperaturę wody, a następnie szybko mieszaninę solną rozpuszcza i mierzy temperaturę roztworu; różnica pomiędzy temperaturą pierwotną a ostateczną wskazuje oziębienie zrządowne.

Mając to; jeżeli  $x$  jest wagą chlorku potasu, to  $100-x$  będzie wagą chlorku sodu. Niech  $\delta$  wyraża oziębienie całkowite, czyli sumę oziębienia zrządownego przez rozpuszczenie każdego chlorku. Wtedy wartość na  $x$  otrzymamy z równania:

$$\frac{x \times 11,4}{100} + \frac{(100-x)1^{\circ},9}{100} = \delta$$

Sposób ten daje wypadki ściśle prawie do 0,01.

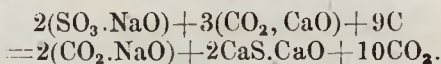
§ 573. Sod z bromem, jodem i siarką tworzy dosyć liczne związki odpowiadające zupełnie związkom potasowym.

#### WĘGLANY SODY.

§ 574. *Węglan obojętny sody* otrzymać można wielu sposobami. Bardzo długo otrzymywano go przez ługowanie popiołów pewnych roślin na brzegu morza rosnących. Rośliny te, zawierają sole sodowe kwasów organicznych; po spaleniu zaś pozostawiają popiół zawierający mniej lub więcej węglanu.

Nie wszystkie rośliny morskie dają popiół bogaty w węglan sody; i tak kiedy sodówka (*Batis maritima*) rosnąca obficie na hiszpańskich brzegach, daje popiół bardzo w węglan sody bogaty, to morszczyny (*Fucus*) rosnące na brzegach Normandyi, dają go tylko bardzo małe ilości. Z tego to powodu, od czasu kontynentalnej blokady, zaczęto szukać sposobów sztucznego i taniego otrzymania sody.

Sposób w owym czasie podany, dziś jeszcze używany, zawdzięczamy Leblanco'wi, a sposób ten polega na przemianie chlorku sodu w siarczan sody, a następnie tego ostatniego w węglan. Jeżeli ogrzewamy siarczan sody z węglanem wapna, to w wysokiej temperaturze powstaje węglan sody i siarczan wapna; ale jeżeli masę tę traktujemy wodą, to działanie odwrotne następuje, tworzy się napowrót siarczan sody i węglan wapna. Tej niedogodności zaradzić można przez dodanie do mieszaniny stosownej ilości węgla; wtedy tworzy się węglan sody i tlenosiarek wapnia nierozpuszczalny w wodzie i nierozkładalny przez nią w temperaturze zwykłej. Działanie tu zachodzące następującym sposobem objaśnić można :



Konieczną rzeczą jest tu nadmiar krędy, inaczej utworzyłyby się tylko siarek wapnia, materya rozpuszczalna w wodzie, która działając na węglan sody, wydałaby napowrót węglan wapna, tworząc odpowiednią ilość siarku sodu.

Najlepszą mieszariną dla otrzymania węglanu sody jest następująca:

Bezwodnego siarczanu sody	1000 części,
Węglanu wapna . . . . .	1040 części,
Proszku węgla . . . . .	530 części.

Mieszaninę (fig. 143) rozpościera się na trzonie pieca

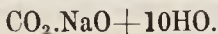
Fig. 143.





płomienistego i ogrzewa do czerwoności; skoro masa ciastowatą się stanie, miesza się ją żelaznemi kociubami. Wydziela się wtedy tlenek węgla, płonący na powierzchni masy, a skoro palenie jego ustało, co się poznaje po zniknięciu niebieskich płomyków wyrrywających się z masy, wydobywa się ją z pieca; po zupełném ostudzeniu proszkuje w młynkach, następnie traktuje wodą zimną, która tylko rozpuszcza węglan sody. Wody z tego ługowania powstałe poddają się parowaniu, przy czém sól pod postacią kryształów osiada. Ażeby otrzymać produkt zupełnie czysty, potrzeba go raz lub dwa razy przekrystalizować.

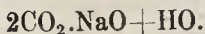
Sól ta w stanie krystalicznym ma skład następujący:



W zetknięciu z powietrzem prędko wietrzeje; ogrzewana topi się naprzód w wodzie krystalicznej, a następnie wysycha i topi się powtórnie w czerwoności.

§ 575. *Dwuwęglan sody* otrzymuje się wpuszczając strumień kwasu węglanego do skrzyń drewnianych zawierających krystaliczny węglan sody. Kryształy tracą część swojej wody krystalicznej, pochłaniają kwas węglany i przechodzą w masę białą gębczastą. Używają w tym celu kwasu węglanego wydzielającego się z kadzi fermentacyjnych. Dwuwęglan sody istnieje w wielkiej ilości w wodach Vichy. Używa się w sztuce lekarskiej do wyrobu pastylek trawiących Darceta.

Sól ta krystaliczna ma wzór:



Poddana działaniu ciepła traci połowę swego kwasu i przechodzi w węglan obojętny.

§ 576. *Półtorowęglan sody*, znany ogólniej pod nazwą *natronu*, znajduje się w Indyach, w Ameryce, a szczególnie w niektórych źródłach Egipskich; istnieje on tam na powierzchni ziemi i stanowi masy krystaliczne wykwitłe, przedstawiające czasami wielką twardość. Przypuszczają

że tworzenie się téj soli pochodzi od długiego działania chlorku sodu na węglan wapna.

BORAN SODY. R=100,78 lub 1259,75.

§ 577. Boran sody, znany oddawna pod nazwą *boraksu*, albo *tynkalu*, napotyka się w bardzo wielu miejscowościach; znajdują go w niektórych jeziorach indyjskich, w kopalniach Viquintizoa i Escapa w Peru. W rodzinnym stanie nie jest on czysty; kryształy jego zwykle zabarwione są żółto lub zielonawo, co pochodzi od obecności w nich pewnej tłustej materii. W tym stanie zowie się on *tynkalem*, albo *boraksem surowym*. Oczyszczają go przez sproszkowanie i ługowanie roztworem sody mającym gęstość 5 stopni areometru Beaumé, albo kłócąc go z wapnem gaszoném. Tym sposobem zabiera mu się materię tłustą, tworzącą z sodą lub z wapnem mydło.

Po téj pierwszej robocie, rozpuszczają boraks w wodzie wrzącej; do roztworu dodają 12 na 100 węglanu sody, stężają do 20 stopni Beaumégo i wlewają w stożki drewniane wybite ołowiem; przez powolne stygnięcie otrzymują się duże i bezbarwne, dobrze wykształcone kryształy.

Obecnie największa część boraksu używanego we Francji otrzymuje się przez łączenie kwasu bornego tokańskiego z sodą sztuczną.

Sto kilogramów kwasu bornego tokańskiego, dają 140 kilogramów boraksu handlowego.

§ 578. Boran sody posiada słaby smak alkaliczny; zieleni lekko syrop fiołkowy; pozostawiony w powietrzu, wykwita na powierzchni. Poddany działaniu ciepła, ulega stopieniu wodnemu; wzdyma się, wysycha i topi w temperaturze czerwonej. Materja stopiona po ostudzeniu daje masę bezbarwną i przezroczystą, gęstości 2,36.

W wysokiej temperaturze ułatwia stopienie tlenków metalicznych i zeszkła je po większej części; przybiera wtedy

zabarwienia właściwe użytym tlenkom. Tak tlenek manganu barwi go fioletowo, tlenek żelaza butelkowo-zielono, tlenek chromu zielono-szmaragdowo, tlenek kobaltu niebiesko i t. p. Często charakterów tych używa się przy rozbiorach dla wykrycia pewnych tlenków metalicznych. W tym celu, zgina się koniec druta platynowego w oczko; oczko to wilgoci się i zanurza w sproszkowanym boraksie. Tym sposobem przylepia się pewna ilość boraksu do oczka, ogrzewa się go następnie płomieniem dmuchawki; niebawem boraks się topi i przybiera postać perły w oczku uwieżionej. Maczając tę perłę w płynie lub sproszkowanej materii, zawierającej tlenek do oznaczenia i poddając perłę powtórnemu działaniu dmuchawki, otrzymamy zabarwienie, z którego wnioskuje się o przyrodzie tlenku.

Boraks osiadający z roztworu w temperaturze zwyczajnej, krystalizuje w słupy i zawiera 10 równoważników wody; jeżeli temperatura roztworu wyższa jest od 60 stopni, to wydzielające się kryształy przyjmują postać ośmiościennej i zawierają wtedy tylko 5 równoważników wody.

Gęstość boraksu ośmiościennego jest większa, aniżeli boraksu słupowego; twardość kryształów również jest znaczniejsza.

§ 579. Boraks używa się w sztukach do lutowania metalów. W tym celu, miesza się proszek boraksu z kitem, nakłada na miejsca zlutować się mające i ogrzewa do czerwoności; w tej temperaturze stopiony boraks pokrywa metal, rozpuszcza utworzony tlenek i ochrania metal od nowego utlenienia a zarazem lutuje.

W handlu, gdzie się sprzedają wielkie ilości boraksu, próbują go dla oznaczenia wartości. Sposób używany podobny jest do prób handlowego potażu.

## KRZEMIANY SODY.

§ 580. Krzemionka z sodą tworzy bardzo liczne związki, których własności znacznie się zmieniają wedle stosunku użytych materij. Krzemiany proste sodowe i potażowe nie wielkiej są wagi; ale bardzo są ważne ich związki z krzemianami ziemnymi; związki te bowiem szczególnymi odznaczają się własnościami i zowią się *szkłami*.

W rzeczy samej, nazwę *szkła* dają w sztukach związkom, w których krzemionka połączona jest z wielu zasadami alkalicznymi i ziemnymi, stanowiącym massy przezroczyste, miękkie w wysokości temperaturze, dające się łatwo urabiać dęciem i barwiące się dodatkiem pewnych tlenków metalicznych. Krzemiany te są stałe w zwyczajnej temperaturze i nierozpuszczalne w wodzie.

Krzemiany proste nie mogą jako szkła służyć; w rzeczy samej, krzemiany alkaliczne, potażowe lub sodowe, musiałyby zbyt wielką ilość zawierać krzemionki, aby na nie woda nie działała, a w tym razie, topiłyby się tylko w najsilniejszym ogniu hutniczym. Krzemiany ziemne, nie ulegają wprawdzie działaniu wody, ale do stopienia wymagają wysokich temperatur, a nadto przedstawiają niejaką skłonność do krystalizacyi.

Jeżeli zaś przeciwnie, krzemiany ziemne zespolimy z krzemianami alkalicznymi, otrzymamy związki, których punkt topliwości często jest niższy od najtopliwszego krzemianu, a nadto niekrystalizujące wcale. Łącząc więc krzemiany alkaliczne z krzemianami ziemnymi, otrzymuje się produkta dostatecznie topliwe, aby je dęciem obrabiać można było, a nadto zawierające dosyć krzemionki, aby się oprzeć nie tylko działaniu wody, ale działaniu kwasów.

Szkła podzielić można na trzy różne grupy, a mianowicie:



- 1) Szkła bezbarwne zwyczajne o zasadzie wapiennej, potażowej lub sodowej;
- 2) Szkła barwne pospolite, czyli szkła butelkowe, mające zasadą wapno, tlenek żelaza, glinę, potaż lub sodę;
- 3) Kryształ, który od bezbarwnego zwyczajnego szkła różni się tylko t $\acute{e}$ m, że w ni $\acute{e}$ m wapno zast $\acute{a}$ pione jest przez tlenek ołowiu.

## SZKŁA BEZBARWNE.

§ 581. Szkła te mają jako zasadę albo potaż i wapno, albo sodę i wapno. Zwykle używa się jednej lub drugiej zasady stosownie do ceny ich na miejscu fabrykacyi; produkta jednak otrzymane różne posiadają własności. Soda daje szkła topliwsze i łatwiejsze do obrabiania, ale posiadające zawsze bardzo wyraźny odcień zielonawy przy znacznej grubości; taki wypadek mamy patrząc na kant szyby.

W Czechach wyrabiają bardzo piękne szkła białe o zasadzie potażowej i wapiennej, i do nich z wielką starannością dobierają rozmaite potrzebne materye. Używają w tym celu oczyszczonego węglanu potażu. Wapno wypala się z bardzo czystego wapienia. Co do krzemionki, to używają kwarcu szklistego, znajdującego się tam obficie pod postacią okrągłaków krzemiennych. Szkła otrzymywane odznaczają się lekkością, przezroczystością i niezmiennością.

Ilość krzemionki i zasady zmieniają wedle przeznaczenia szkła. Na naczynia, stosunek tlenu krzemionki do tlenu zasady jest jak 4 : 1. Na szkła bardzo topliwe, jak np. na zwierciadła, stosunek ten jest jak 1 : 1. Ilość krzemionki t $\acute{e}$ m jest większa, im twardsze i mniej topliwe szkło się otrzymuje. Takie naprzykład szkło wyrabia się na rurki używane w chemii dla rozbiorów organicznych.

We Francyi na wyrób szkła białego wysokiej wartości, używają piasku kwarcowego białego, sody sztucznie otrzymanej i wapna niegaszonego zwietrzałego. Stosunek ilości

tłenu w kwasie krzemnym do ilości tlenu w połączonych zasadach jest jak 4 : 1.

Stosunki te mogą się zmieniać wedle tego, czy więcej lub mniej topliwe szkło ma się otrzymać.

Przy wyrobie szkieleń niższego gatunku, węgiel sody zastąpiony bywa siarczanem, do którego dodają nieco węgla w ilości 1 części na 12 do 14 siarczanu sody. Węgiel służy w tym razie do ułatwienia rozkładu, pozwalając mu nastąpić w niższej temperaturze.

§ 582. Jakiiegokolwiek gatunku szkło ma być przygotowane, postępuje się następującym sposobem. Materjały należycie zmieszane, poddają się pierwszemu wypaleniu w piecu; wypalenie to ma na celu wywołanie związku: następnie kładą je w tygiel umieszczony w środku pieca, którego temperaturę stopniowo podnosi się aż do żywej czerwoności. Masę stopioną silnie się ogrzewa, tak ażeby bardzo płynną się stała i mogła uwolnić z siebie bańki powietrza w nią uwięzionego, a zarazem ażeby obce materje mogły spłynąć na powierzchnię. Materje te zbiera się łyżką żelazną, a skoro szkło należycie się przetopiło, obniża się temperaturę tak, aby szkło zamieniło się w masę ciastowatą, stosowną do wyrobu rozmaitych przedmiotów. Często dodaje się do masy niewielką ilość kwasu arsenawego. Kwas ten ułatwiający się całkowicie podczas roboty, ulotnieniem tém wprawia w ciągły ruch masę, robi ją jednorodniejszą i ułatwia przez to dokładne wyrobienie szkła.

Wyroby szklane otrzymują się dwoma sposobami różnemi: przez wydymanie i przez odlew. Jeżeli chodzi naprzykład o szyby, to robotnik bierze nieco szkła na koniec długiej rurki żelaznej z obu końców otwartej i wydyma je ciągle kręcąc. Następnie zanurza ten koniec w tyglu dla nabrania nowej ilości szkła, które znów wydyma, i tworzy tym sposobem kulę, mającą 3 lub 4 decymetry średnicy. Skoro doszedł do żądanych wymiarów, albo szybko podnosi rurkę nad głowę i wdyma w nią powietrze, albo opuszcza ją ku końcowi i nadaje jej ruch wachadłowy. Potrzeba tu konie-

cznie, aby robotnik ciągle wyrabianą kulę utrzymywał w ruchu stosownym, a to dla zachowania ję postaci kulowatęj. Rzadko mu się udaje odrazu ją wyrobić: ztąd konieczność kilkokrotnego ję ogrzewania, co potrzeba umiejętnie wykonywać, aby szkło przezroczystości swęj nie straciło. Skoro wydymanie ukończone zostało i sztuka ma postać oznaczoną na fig. 144, robotnik ogrzewa ję koniec aż do rozmiękczenia i silném dmuchaniem robi w nięj otwór. Dla odcięcia obudwu końców i otrzymania walca, robotnik bierze z tygla kroplę szkła stopionego wyciąga ją w nitkę i nitką tą obwija obadwa końce bani a tym sposobem odcięcie bardzo regularnie

Fig. 144.

Fig. 145.

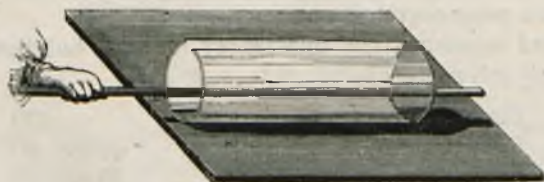
Fig. 146.



następuje (fig. 145 i 146). Potrzeba teraz tylko rozciąć wzdłuż walec i rozwinąć go (fig. 147) ogrzewając stosownie, ażeby otrzymać tafle żądanych wymiarów.

następuje (fig. 145 i 146). Potrzeba teraz tylko rozciąć wzdłuż walec i rozwinąć go (fig. 147) ogrzewając stosownie, ażeby otrzymać tafle żądanych wymiarów.

Fig. 147.



Jeżeli ma być zrobione zwierciadło, to szkło roztopione wylewa się na stół brązowy stosownie urządzony, szkło to równa się wałkiem, aby obie powierzchnie ściśle były ró-

wnoległe. Ostudzone szkło poddaje się następnie hartowaniu, ażeby mogło się opierać zmianom temperatury. Skoro tafla ma już żądane wymiary, przykleja się ją gipsem do kamiennego stołu. Wtedy pociera się ją taflą mniejszą, sypiąc pomiędzy nie naprzód piasek kwarcowy grubo ziarnisty, następnie drobniejszy, a na koniec szmirgiel rozrobiony wielką ilością wody. Ostateczne polerowanie odbywa się bardzo ciężkim przyrządem obłożonym pilśnią, przy pomocy kolko-taru rozmaicie rozdrobnionego.

Na tafle zwierciadlane używa się najzwyczajniej następująca mieszanina:

Piasku bardzo białego . . . . .	300
Węglanu sody suchego . . . . .	100
Wapna gaszonego w powietrzu . .	43
Obrzyneków szkła . . . . .	300

## SZKŁO BUTELKOWE.

§ 583. Materye używane na wyrób butelek, zwykle małej są wartości i nie są tak starannie dobierane, jak przy wyrobie szkła białego.

Szkło butelkowe mniej jest w krzemionkę bogate. Tlen kwasu krzemnego wynosi dwa lub trzy razy większą ilość od tlenu połączonych zasad.

Skład najpospolitszej mieszaniny na szkło butelkowe używanéj jest następujący:

Piasku żelazistego . . . . .	100
Sody surowéj . . . . .	40 do 60
Popiołów nie ługowanych . . . .	30 do 40
Popiołów ługowanych . . . . .	150 do 180
Gliny żelazistéj . . . . .	80 do 100
Szkła potłuczonego . . . . .	100 do 150

Szkło to ostatnie pochodzi z butelek lub jakichkolwiek rozbitych naczyń szklanych.



Butelki często są zabarwione tlenkiem żelaza, czasami zaś mieszaniną tlenku żelaza i manganu.

Otrzymują się przez wydymanie. W tym celu, robotnik bierze na koniec rurki żelaznej pewną ilość szkła ciastowatego, dmie stopniowo dla rozdęcia szkła i nadania mu formy gruszkowatej (fig. 148); następnie kładzie w piec dla rozgrzania. Skoro szkło stosownie się rozmięczyło, wydyma je po raz drugi wprowadzając do brązowej stożkowej formy, nadając jej mu postać i wymiary odpowiednie. Skoro butelka należycie jest wykształconą, robotnik wyjmuje ją z formy i za pomocą



małego prostokątnego żelaznego narzędzia, przyciskanego do środka podczas kiedy rurką daje ruch obrotowy butelce tworzy zagłębienie, jakie widzimy na fig. 149.

Skoro butelka w ten sposób zrobioną została, robotnik ją odwraca, przymocowuje dnem do rurki, zaczerpuje z tygla szkła, wyciąga je i obwija niem otwartą część szyjki. tworząc tym sposobem znaną opaskę; jak to przedstawia fig. 150.

## K R Y S Z T A Ł.

§ 584. Kryształ jest podwójnym krzemianem potażu i tlenku ołowiu. Stosunek tlenu zasad do tlenu krzemionki ma się jak 1 do 7 lub jak 1 do 9; jeżeli ilość tlenku ołowiu jest wyższa, to kryształ większą gęstość posiada oraz znaczniejsze załamanie i rozpraszalność światła.

Mieszanka materiałów bardzo się starannie odbywa i wszystkie muszą być jak najczystsze.

Stosunek najpospolicij używany jest:

Piasku czystego . . . . . 300 części,

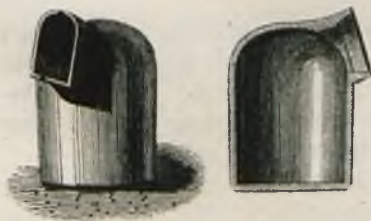
Minii . . . . . 200 części.

Oczyszczonego węgla potażu 100 części.

Wyrabiają się jeszcze dwa gatunki szkła, używanego na narzędzia optyczne; gatunki te zowią się *kraunglasem* i *flintglasem*. Pierwszy jest szkłem zwyczajnym o zasadzie wapiennej, drugi prawdziwym kryształem. Ważną jest rzeczą, aby szkła te były bezbarwne i najdoskonalej jednorodne.

§ 585. Do roboty kryształu używa się bardzo drobnego i bardzo czystego piasku. Węgiel potażu poddaje się poprzedniemu oczyszczeniu. Nakoniec nie można tu używać litargirium, które zawiera zawsze cząsteczki ołowiu; a gdyby nawet tlenek ten był chemicznie czysty, jeszcze i wtenczas używać go nie można, bo tlenek ten może być w części zredukowany gazami węglanami albo pyłem węglowym, który mógłby się dostać do tygla. Użycie minii usuwa wszystkie te niedogodności, tlenek ten bowiem z jednej strony nie zawiera ołowiu metalicznego, a z drugiej, nadmiarem swego tlenu może spalić materye redukujące, któreby się do tygla dostać mogły. Nadto, potrzeba używać *tyglów przykrytych* czyli *muflowych*, których otwór leży naprzeciw otworu pieca. Fig. 151 przedstawia jedną z podobnych muffi; fig. 152 daje pojęcie o piecu do kryształu.

Fig. 151.



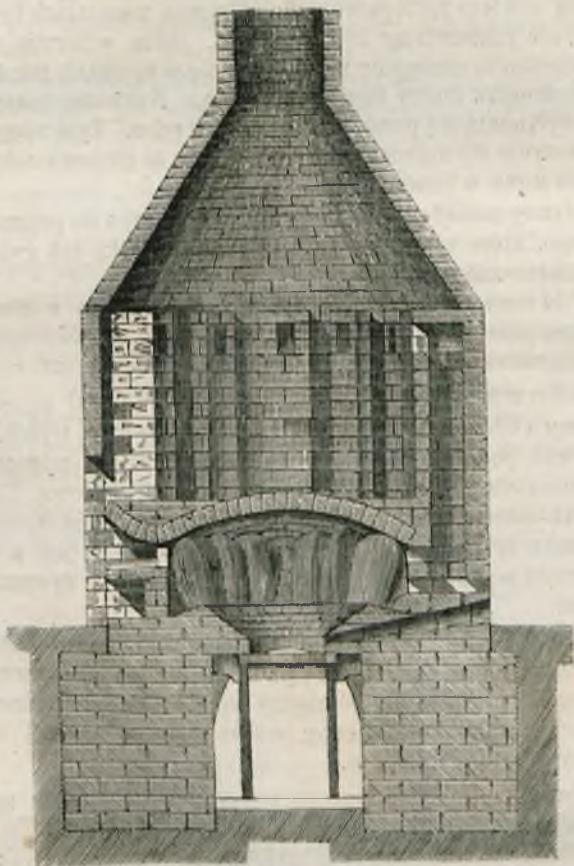
*Sztras* jest odmianą kryształu zabarwioną rozmaitemi tlenkami metalicznymi; odmiana ta, używana na wyrób sztucznych drogich kamieni, musi być najstaranniej otrzymywana.

Fabrykacya tych sztucznych drogich kamieni,

doszła we Francyi do wysokiego stopnia doskonałości. Naśladowanie jest często tak dokładne, że oprócz twardości możnaby je łatwo wziąć za kamienie prawdziwe.

Dodając do kryształu pewnych tlenków, a mianowicie kwasu cynnego, robi go się nieprzezroczystym; wtedy otrzymuje się tak nazwaną *emalię*.

Fig. 152.



Wprowadzając do jej masy stosowne tlenki, otrzymuje się emalie *kolorowe*.

Pod nazwą szkieł *weneckich*, albo *filigranowych*, znane są szkła, zawierające w miąższości swojej rozmaite rysunki, utworzone z bardzo cienkich nitek emalii, bezbarwnych lub zabarwionych. Dla otrzymania szkieł takich, układają się stosownie nitki emalii w formach, które się następnie wypełniają szkłem roztopionem dla sklejenia wszystkich tych nitek, nie pozbawiając ich położenia, jakie w formie mają. Wszystko to następnie wprowadza się w kryształ, tak że nitki wewnątrz masy jego się znajdują. Nakoniec takie walce wyciągają się przez wałkowanie w ręku. Tym sposobem otrzymuje się najrozmaitsze rysunki, a to stosownie do ułożenia nitek w formach.

Nazwę *millefiori* nadają szkłu podobnemu do poprzedzającego, które wewnątrz zawiera małe kwiatki lub gwiazdki emaliowe zabarwione.

Pod nazwą *awantury* fabrykowano długo w Wenecyi tajemniczymi sposobami gatunek szkła, zawierającego w masie swojej błyszczące kryształki miedzi metalicznej.

Sekret fabrykacyi téj świeżo odkryty został przez PP. Fremy i Clémandot, którzy potrafili otrzymać wyrób całkowicie podobny do weneckiego ogrzewając mieszaninę krzemianów tlenku miedzi i żelaza z masą szklową. Tlenek żelaza zabiera wtedy tlen tlenkowi miedzi i daje krzemian tlenku żelaza, a miedź zredukowana rozsiąta jest w masie szkła pod postacią drobnych ośmiościanów z żywym blaskiem.

§ 586. Szkła wielozasadowe mogą ulegać rozmaitym zmianom, skoro są topione i powolnie studzone. Krzemionka rozdziela się wtedy pomiędzy zasady i tworzy oznaczone związki, które krystalizują; w tym razie, własności szkła całkowicie się zmieniają.

Zjawisko to występuje we wszystkich gatunkach szkła, ale szczególnie w szklach o zasadach ziemnych. To nam objaśnia, dla czego przy fabrykacyi butelek, robotnik tak



starannie unika wielokrotnego rozgrzania masy szklistej, którą obrabia.

Zjawisko to odkryte przez Réamura, znane jest pod nazwą *odszklenia* szkła. W tych ostatnich latach robiono kilka prób mających na celu zastosowanie ciekawej tej własności do wyrobu przedmiotów, mogących zastąpić porcelanę. W tym celu, dosyć jest ogrzać w piasku przedmiot szklany, poprzednio piaskiem napełniony, aby postaci swęj nie stracił.

Odszklenie szkła może często następować bez straty na wadze; rozbiór przekonał, że w innych przeciwnie razach, odszklone szkło zawiera mniejszą ilość potażu lub sody.

Zmiany chemiczne, jakie się przy odszkleniu szkła butelkowego spostrzegają, zależą na:

1) Stracie części potażu lub sody.

2) Utworzeniu jednego lub wielu krzemianów oznaczonych i mogących krystalizować.

W ogóle, odszklenie jest krystalizacją szkła pochodzącą w skutek utworzenia się związków oznaczonych, nietopliwych przy temperaturze odszklenia. Ta nietopliwość otrzymuje się albo przez ulotnienie części zasady alkalicznej, albo przez prosty podział, skoro zasada przechodzi do części szkła zachowującej postać szklistą.

Następujący rozbiór szkła, którego część się odszklila, dowodzi, że zjawisko to pierwszej przyczynie przypisać należy.

	Szklą przezro- czyste	Toż samo szkło odszklone.
Krzemionki . . . . .	64,7	68,2
Glinki . . . . .	3,5	4,9
Wapna. . . . .	12,0	12,0
Sody . . . . .	19,8	14,9
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

§ 587. Szkło ogrzane do rozmiękczenia, a następnie nagle ostudzone, staje się bardzo kruchem. Własność ta daje się szczególnie widzieć w *lżach bawaskich*.

Tak nazywają krople szkła mające postać łyzy, którą się otrzymuje puszczając w wodę zimną krople szkła roztopionego; krople te wyciągają się w cienki ogon, który najpierwszy stygnie. Pojmujemy, że ponieważ materya stygnie szybko na powierzchni, kiedy wewnątrz jęj posiada jeszcze znaczną temperaturę; massa więc zachowuje prawie tę samą objętość, jaką w stanie płynnym posiadała, a ztąd pochodzi, że każda cząsteczka szkła stanowiącego łyżę, względem cząsteczek powierzchni znajduje się w położeniu zupełnie nie normalném. Jeżeli zniszczymy opór utrzymujący te cząsteczki, łamiąc łyżę w jakimkolwiek punkcie, odłamując np. koniec ogonka, to cała massa, ruchowi temu ulegając, pęka z łoskotem i w proszek się rozsypuje.

Podobneż zjawisko spostrzegać się daje na rurkach szklanych mających postać kolbek o bardzo grubych ścianach, które szybko ostudzone; kolbki te zwane są *fiolkami filozoficznemi*. Jeżeli w kolbkę wpuścimy ciało twarde, kamyk naprzykład, to kolbka pęka w drobne kawałki.

§ 588. Jeżeli szkło poddane jest stopniowemu oziębieniu, to wtedy wytrzymuje dosyć silne uderzenia i dosyć nagłe zmiany temperatury.

Widzieliśmy, że szkło gwałtownie ostudzone przechodzi w stan szczególny, w którym jest bardzo kruche. Własność tę traci przez tak zwane *odhartowanie*, które polega na ogrzaniu wyrobionych ze szkła przedmiotów do temperatury bliskiej czerwoności, nie rozmiękczejac ich wszakże i na bardzo powolném ostudzeniu. Wtedy znoszą one wszelkie zmiany temperatury bez spekania.

§ 589. Ogrzawszy szkło aż do rozmiękczenia i okręcając go około koła z wielką szybkością obracanego, można otrzymać bardzo delikatne nici z dosyć wielką ciągłością.

Szkło przedzione jest tak delikatne, jak jedwab'; daje się zwijać jak nici zwyczajne i używać do ozdób.

Gęstość szkła zależy od jego składu; szkła alkalicznowapienne są najlżejsze, za niemi idzie szkło butelkowe, nakoniec szkła ołowiane.

Tlen czy powietrze żadnego na szkło nie wywierają działania na gorąco, czy na zimno, byleby były suche.

Ciała odtleniające działają bardzo silnie na szkła ołowiane.

Woda nie na wszystkie szkła działa; wiele bardzo szkielek jednak usiłuje rozłożyć na krzemian alkaliczny rozpuszczalny i na krzemian alkaliczno-ziemny nierozpuszczalny; robi więc to samo, co odszklenie.

Szkła wystawione na działanie wilgotnego powietrza zmieniają się przez stratę częściową swego alkali, a powierzchnia ich pokrywa się powłoczką złożoną z bardzo cienkich łuszczynek, podobnych do perłowej macicy.

Kwas fluowodorny silnie szkło nagryza; korzysta się z tego przy rozbiorach szkła.

Kwasy po długim przeciągu czasu, działają na wszystkie szkła; działanie ich łatwo jest pojąć: usiłują one łączyć się z zasadami a więc wydzielić krzemionkę.

Alkalia w nadmiarze, ogrzewane ze szkłem, robią je wrażliwem na kwasy. Woda barytowa lub wapienna przez długi czas we fiaskach kryształowych przechowywana zabiera szkłu pewną ilość tlenu ołowiu, jak się o tem przekonać można za pomocą siarkowodoru.

§ 590. W zwyczajnem szkle wapno barytą zastąpić można, a ponieważ to podstawienie nadaje szkłu większą gęstość, przeto pod tym względem szkło takie przybliża się do kryształu.

W ostatnich czasach otrzymywano gatunek kryształu, w którym tlenek cynku zastępuje tlenek ołowiu. Produkta przez to podstawienie otrzymane, posiadają tak znaczną przezroczystość jak i kryształ, a ponieważ z jednej strony cena tlenu cynku jest niższa od ceny tlenu ołowiu, z drugiej znowu waga równoważnika jego jest mniejsza, spodziewać się przeto należy, że zastąpienie to w przyszłości przedstawi rzeczywiste korzyści. Doświadczenie to dopiero okaże.

§ 591. Szkło najpospoliciej używa się bezbarwne; czasami jednak, na powierzchni jego wykonywają się rysunki barwne, albo szkło zabarwia się jednorodnie w całej swój massie. Dwóch różnych używa się sposobów do barwienia

szkła; jeden polega na nałożeniu barwnika na powierzchnię szkła, jak na płótno: jest to istotne malowanie; drugi zależy na wcieleniu barwnika w szkło podczas jego topienia: jest to rzeczywiste barwienie.

Jeżeli chodzi o otrzymanie szkieł barw jasnych przy pomocy tlenków posiadających znaczną siłę barwiącą, postępuje się następującym sposobem: Robotnik na koniec swięj dmuchawki bierze pewną ilość szkła bezbarwnego, a skoro to nabyło stosownej gęstości, zanurza je w naczynie zawierające szkło zabarwione i tym sposobem przyczepia do bezbarwnego szkła mniej lub więcej grubą warstwę; następnie przez wydymanie nadaje całej massie postać walca, który dalej obrabia wyżej opisanemi w § 582 sposobami. Takie gatunki szkła zowią *szkłami dwojonymi*.

Można jeszcze ozdabiać szkło wykonywając na niem rysunki farbami nakładanemi za pomocą pędzla.

Najpospolitsze farby, używane do barwienia szkła, są następujące:

- 1) Barwa szafirowa, otrzymuje się z tlenku kobaltu.
- 2) Niebieska, z tlenniku czarnego miedzi.
- 3) Purpurowa, z tlenku miedzi.
- 4) Trawiasta, z tlenniku chromu.
- 5) Kanarkowa, z tlenku uranu. Szkło takie bywa zawsze mleczone.
- 6) Ametystowa, z tlenniku manganu.
- 7) Fioletowa i różowa, z purpury Kassjusza.
- 8) Żółta, z chlorku srebra. Można również szkło żółte otrzymać z 1) proszku węgla; 2) z mieszaniny minii i szkła antymonowego; 3) z mieszaniny tlenku manganu i tlenniku żelaza, używając tego ostatniego w wielkim nadmiarze.



## SIARCZANY SODY.

§ 592. Soda z kwasem siarczanym tworzy dwa dobrze oznaczone związki: siarczan i dwusiarczan sody.

*Siarczan sody obojętny* znany u dawnych chemików pod nazwą *solis glauberskiej*, *solis przedziwnej* (sel admirable) jest bezbarwny; smak ma z początku słonawy, następnie gorzki. Krystalizuje w słupy sześciokątne, bardzo przezroczyste. Rozpuszczalność jego rośnie z temperaturą aż do 33 stopni. Od tego punktu maleje aż do 103.

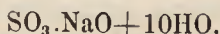
Krystalizacya siarczanu sody przedstawia bardzo ciekawą szczególność. Roztwór jego wodny nasycony na gorąco, przykryty warstwą oleju dla przerwania zetknięcia z powietrzem i stygnący powolnie bez żadnego wstrząśnienia, nie objawia żadnego śladu krystalizacyi; ale jeżeli dotkniemy roztworu jakimkolwiek ciałem przez warstwę oleju, wtedy krystalizuje on w jednej chwili w całej swej massie.

Zjawisko to bardziej jest jeszcze uderzające, jeżeli w ten sposób postąpimy. Roztwór siarczanu sody nasycony na gorąco wlewa się w rurkę szklaną z jednej strony zamkniętą a z drugiej wyciągniętą w lejek; roztwór w rurce gotuje się dla wypędzenia powietrza w rurce zawartego, poczem zatapia się rurkę nad lampą. Po ostudzeniu rurki widzimy, że krystalizacya w niej nie nastąpiła i możemy wstrząsać rurką jak się podoba, bez wywołania krystalizacyi; ale jeżeli złamiemy wydłużony koniec rurki i pozwolimy powietrzu wpaść do niej nagle, to cały roztwór natychmiast zamienia się w masę krystaliczną, przyczem wyraźnie wywiązuje się ciepło. Takie wywiązanie ciepła zawsze spostrzegać się daje, ile razy ciało jakie przechodzi ze stanu ciekłego w stan stały.

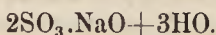
Siarczan sody wystawiony na powietrze wietrzeje tracąc część swojej wody krystalicznej i rozkrusza się na biały proszek.

Sól ta istnieje w niewielkiej ilości w wodzie morskiej, największa jednak część téj soli używanéj w przemyśle, pochodzi z rozkładu soli kuchennéj kwasem siarczanym.

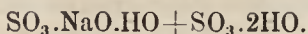
Krystaliczny siarczan sody ma wzór:



§ 593. *Dwusiarczan sody* bardzo jest podobny do dwusiarczanu potażu. Otrzymuje się go dodając do roztworu siarczanu sody ilość kwasu siarczanego równą téj, jaką już zawiera. Osiadające kryształy mają wzór



Jeżeli związek ten uważać będziemy jako mieszaninę siarczanu sody i wody, to wzór jego można napisać w sposób następujący:

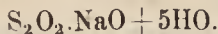


Sól ta krystalizuje w małe igiełki. Przez stosowne ogrzewanie, można z niéj wydalić 3 równoważniki wody i otrzymać siarczan bezwodny, który wyższą temperaturą rozłożyć może na siarczan obojętny i kwas siarczany bezwodny.

#### PODSIARKON SODY.

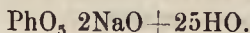
§ 594. Sól ta przedstawia niejaką ważność z powodu zastosowania swego do fotografii. W rzeczy saméj ma ona własność rozpuszczania związku srebra niezmienionego po wstawieniu wrażliwéj platy w ognisko optycznéj ciemni.

Sól ta otrzymuje się rozpuszczając siarkę do nasycenia w roztworze obojętnego siarkonu sody. Płyn odparowany osadza podsiarkon pod postacią dużych kryształów, składu

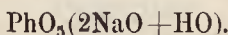


## FOSFORANY SODY.

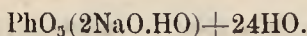
§ 595. Dolewając roztworu sody do roztworu kwasu fosforowego o 3 równoważnikach wody, dopóty, dopóki płyn nie nabędzie odczynu alkalicznego, otrzymujemy po odparowaniu masę krystaliczną wzoru:



Fosforan ten wietrzeje. Topi się łatwo w swojej wodzie krystalicznej. Ogrzany do 300 stopni, traci 24 równoważniki wody. Sól więc wysuszona ma wzór

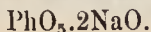


Wzór więc soli krystalicznej pisać należy:

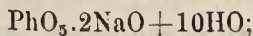


Jeżeli sól wysuszoną rozpuścimy powtórnie w wodzie, wtedy przybiera ona napowrót 24 równoważniki wody i swoje pierwotne charaktery odzyskuje. Ale jeżeli ją do czerwoności ogrzejemy, wtedy traci ostatni swój równoważnik wody.

Wzór więc soli wypalonej jest

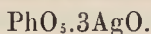


Sól ta rozpuszczona w wodzie po odparowaniu daje kryształy całkowicie różne od poprzedzających. Nie wietrzeją one i zawierają tylko 10 równoważników wody, które łatwo tracą w wysokiej temperaturze. Wzór więc drugiej téj soli jest

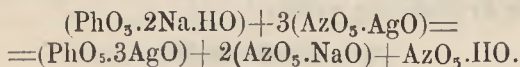


sól ta zowie się *pyrofosforanem sody*.

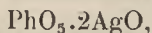
Dwie te sole inne jeszcze przedstawiają różnice. Jeżeli dolewamy roztworu obojętnego azotanu srebra do roztworu pierwszej soli, otrzymujemy osad żółty wzoru



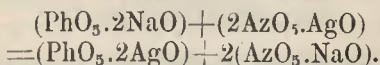
Fosforan sody posiadał lekko alkaliczny odczyn; płyn po utworzeniu osadu, stał się kwaśnym, co łatwo objaśnić się daje. W rzeczy samej,



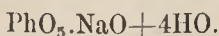
Jeżeli zaś przeciwnie dolewamy azotanu srebra do roztworu drugiego fosforanu sody, otrzymujemy osad biały wzoru



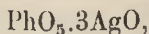
i płyn po strąceniu pozostaje obojętnym. W tym razie mamy



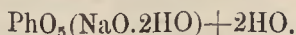
Jeżeli do zwyczajnego fosforanu sody dodajemy nadmiaru kwasu fosfornego, to otrzymujemy sól, która w stanie krystalicznym wyraża się wzorem



Azotan srebra w roztworze téj soli daje osad żółty fosforanu srebra.



i płyn jest silnie kwaśny. Sól więc poprzedzająca odpowiada zwyczajnemu kwasowi fosfornemu i wzór jój powinien się pisać w sposób następujący:

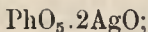


Ogrzewana od 150 do 200 stopni, sól ta ustępuje 1 równoważnik wody i wtedy przedstawia skład

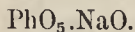




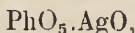
z azotanem zaś srebra daje osad biały pyrofosforanu srebra



płyn w tym razie jest kwaśny. Nakoniec temperatura czerwona odpędza z niej wszystkłą wodę; skład jęj wtedy jest

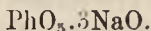


Jest to fosforan jednozasadowy, który zowie się *metafosforanem*. W roztworach azotanu srebra tworzy on sól nierozpuszczalną składu

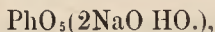


a płyn w którym sól ta się tworzy, pozostaje obojętnym.

Równoważnik wody znajdujący się w zwyczajnym fosforanie sody, może być zastąpiony przez równoważnik zasady, mamy wtedy fosforan wzoru

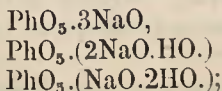


Przedstawia on te same charaktery co fosforan

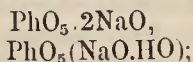


ale ciepło go nie zmienia. bo zasada jego jest trwałą. Tworzy on osad żółty w solach srebra; ale tu płyn pozostaje obojętny, gdyż nie tworzy się azotan sody.

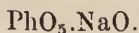
Kwas fosforny tworzy więc z sodą sześć różnych związków, a mianowicie: trzy, odpowiadające zwyczajnemu kwasowi fosfornemu,



dwa, odpowiadające kwasowi pyrofosfornemu,

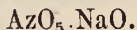


i jeden odpowiadający kwasowi metafosfornemu,



## AZOTAN SODY. R.=85 lub 1062,5.

§ 596. Sól ta krystalizuje w słupy rombowe; jest ona przezroczysta; smak ma chłodzący i szczypiący. Rozpuszcza się w 3 częściach wody przy 16 stopniach i w mniejszej od swój wadze wody wrzącej. Topi się niżej czerwoności; w zetknięciu z powietrzem rozplywa się. Wzór jój jest



Sól ta istnieje gotowa w przyrodzie; napotyka się ją w dosyć znacznej ilości w Peru, w okręgu Atacama; tworzy ona tam dosyć grube i bardzo rozległe pokłady. Zawiera około 30 procentów materij ziemistych. Dosyć jest tylko produkt surowy traktować wodą, która rozpuści azotan sody i przez parowanie osadza go w kryształach.

Od pewnego czasu używają go zamiast zwykłej saletry do wyrabiania na wielką skalę kwasu azotnego.

## CHARAKTERY ODRĘBNE SOLI SODOWYCH.

§ 597. Siarczan sody zawiera dużo wody krystalicznej; wietrzeje w powietrzu i może się topić w swojej wodzie krystalicznej; siarczan potażu jest bezwodny i topi się tylko w wysokiej temperaturze. Węglan potażu rozplywa się w powietrzu, węglan zaś sody wietrzeje tracąc swoją wodę krystaliczną.

Sole sodowe nie dają osadu ani z kwasem winnym, ani z kwasem nadchlornym, ani z dwuchlorkiem platyny.

Sole te więc mają ujemne charaktery. Jedynym ich dodatnim charakterem jest strącenie antymonianem potażu, jeżeli są zageęszczone dostatecznie. Płomieniowi dmuchawki nadają żywą żółtą barwę.

**LITYN.** R=6,5 albo 81,25.

§ 598. Lityna odkryta w 1817 r. przez Arfwedsona w petalicie z Uto, następnie znaleziona była później w wielu minerałach, jak w tryfillinie, spodumenie, lepidolicie, jak niemniej w wodach Karlsbadzkich Davy poddając działaniu stosu nowy ten tlenek, wydzielił z niego metal biały, bardzo podobny do potasu i sodu, który nazwano *litynem*.

Jest to metal pięknej białej barwy, z pozorem i blaskiem srebra. W powietrzu zupełnie suchém dobrze się przechowuje. Bardzo kowalny. Jest to najłżejsze ciało ze wszystkich znanych ciał stałych: w rzeczy samej ciężar jego gątkowy wyraża się liczbą 0,59. Topi się w 180 stopniach i daje się wyciągać w druty z największą łatwością. Jest cokolwiek lotny i płonie bardzo świetnym białym płomieniem. Działa bardzo silnie na srebro, złoto i platynę. Najlepszy sposób otrzymania jego polega na rozkładzie bezwodnego chlorku stosem.

§ 599. *Wodan lityny* odpowiadający potażowi i sodzie gryzącej, bardzo się dobrze otrzymuje, według P. Troost, stapiając w dobrym ciągowym piecu mieszaninę z

Lepidolitu sproszkowanego	10 części.
Węgla baryty . . . . .	10 części.
Siarczanu baryty . . . . .	5 części.
Siarczanu potażu . . . . .	3 części.

Mieszanina łatwo się topi i rozdziela bardzo wyraźnie. Tym sposobem otrzymuje się siarczan lityny, z którego otrzytać można litynę rozkładając sól barytą.

Lityna jest materyą białą niekrystaliczną z bardzo gryzącym smakiem; nie bardzo jest rozpuszczalna w wodzie i nie przyciąga wilgoci z powietrza. Łatwo nagryza platynę jeżeli ją ogrzewać w blaszce platynowej; nadaje jej barwę brunatną i wywołuje utlenienie.

§ 600. *Tlenek litynu bezwodny* otrzymać można, albo ogrzewając metal w strumieniu suchego tlenu, albo rozkładając azotan lityny przez wypalanie go długie do czerwoności w tyglu srebrnym

Tlenek ten jest biały i ma rozłam krystaliczny. Nie działa na platynę nawet w temperaturze bliskiej jej topliwości; co innego zachodzi przy tlenniku, którego obecności domyślają się tylko.

Tlenek litynu zetknięty z wodą rozpuszcza się z zaledwie dostrzegalnym wywiązaniem ciepła. Roztwór bardzo jest gryzący i silnie alkaliczny.

§ 601. Sole litynowe, pomimo że przedstawiają dosyć wielkie podobieństwo do soli potażowych lub sodowych, wszelako różnią się od nich bardzo wyraźnymi charakterami.

Ciepło rozkłada je łatwiej, niektóre nawet sole litynowe niewielkiej do rozkładu wymagają temperatury.

Większa część tych soli tak łatwo się rozplývają, że nie można ich wykryszalizować inaczéj, jak pozostawiając je przez bardzo długi czas pod dzwonem szklanym obok naczynia, zawierającego stężony kwas siarczany. Powinowactwo soli tych do wody wskazuje nam dostatecznie, że wiele odczynników dających osady z potażem nie dadzą ich z solami lityny. Takimi są kwasy chlorny, nadchlorny i winny. Takimi są jeszcze siarczan glinki i dwuchlorek platyny.

Węglany potażu i sody, jak niemniej fosforany tych zasad, z roztworami stężonymi soli litynowych dają osady, które się nie tworzą w obecności soli amoniakalnych.

Pod dmuchawką związki litynowe barwią płomień na purpurowo. Barwa ta różni się bardzo wyraźnie od barwy czerwonej stronecyanowej, bo ta ostatnia zbliża się do pomarańczowej.

Dla oddzielenia lityny od potażu i sody, dosyć jest zasady te zamienić na chlorki i traktować je mieszaniną równych części eteru i alkoholu bezwodnego, która rozpuszcza chlorek litynu nie tykając innych.



**BARYT.**  $R=68,5$  lub  $856,25$ .

§ 602. Metal ten otrzymuje się przez rozkład tlenku barytu stosem. Można go także otrzymać przepuszczając parę potasu przez silnie ogrzewaną barytę. Robi się to w rurze żelaznej z obudwu końców otwartej, w której umieszcza się dwie miseczki platynowe, jedną z potasem, drugą z barytą. Skoro rura ogrzeje się dostatecznie, przepuszcza się przez nią gaz obojętny, jak na przykład wodor, który unosi potas pod postacią pary. Potas rozkłada barytę, zabiera jej tlen i zamienia się w potaż, a baryt wolny pozostaje. Pozostały w miseczce baryt traktuje się rtęcią dla utworzenia ortęci, którą oddziela się od nierozłożonej baryty. Potrzeba tylko przepędzić ortęć w strumieniu wodoru, a czysty baryt się otrzyma.

§ 603. Baryt jest metalem z barwą i blaskiem srebra. Topi się w czerwoności. Cięższy jest od wody; gęstość jego środkuje między 4 a 5.

Waga równoważnika jego wynosi 68,5.

Baryt z tlenem tworzy dwa związki, a mianowicie: tlenek barytu  $BaO$ , zwany także *barytą* i dwutlenek  $BaO_2$ .

§ 604. *Tlenek barytu* napotyka się dosyć obficie w niektórych minerałach pod postacią siarczynu i węglanu.

Barytę otrzymać można przez rozkład węglanu baryty za pomocą wysokiej temperatury; ale w tym razie, naczynia w których się to dokonywa, niszczeją i otrzymana baryta nie jest czystą. Rozkład ten odbywa się łatwiej przez dodanie pewnej ilości węgla; w tym razie tworzy się tlenek węgla, a baryta pozostaje. Lecz wtedy pomieszana jest z węglem.

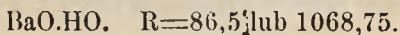
Łatwiej i zupełnie czysta baryta otrzymuje się przez rozkład ciepłem azotanu baryty. W tym celu, sól tę wsypuje się do retorty porcelanowej, którą stopniowo ogrzewa do

czerwonoci (fig. 153). Sól topi się naprzód, następnie rozkłada i pozostawia w retorcie gębczastą masę: jestto właśnie baryta.

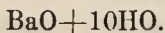
Fig. 153



Tlenek ten jest biało-szarawy z mniej lub więcej ciemnym odcieniem, wedle przyrody naczynia, w którym się azotan rozkłada. Baryta topi się dopiero w ogniu hutniczym. Bardzo chciwie łączy się z wodą. Jeżeli wodę kroplami na nią puszczać będziemy, to wywiązuje się przytém znaczne ciepło a czasami rozżarza się do czerwonoci. Wodan baryty raz utworzony nie rozkłada się już więcej ciepłem. Ma on za wzór.



Topliwszy jest niż baryta. Woda rozpuszcza  $\frac{1}{10}$  baryty na wagę w temperaturze 100 stopni, w zwyczajnej zaś temperaturze tylko  $\frac{1}{20}$ . Przez ostudzenie roztworu na gorąco nasyconego, osiadają kryształy wzoru



Drugi ten wodan pod wpływem ciepła, traci 9 równoważników wody.

Baryta jest gwałtowną trucizną.

Gęstość wszystkich związków barytowych jest bardzo wielka; od téj to własności nazwisko jéj nadane zostało.

Siarka rozkłada barytę w wysokiéj temperaturze, przy czém tworzy się siarczan i siarek.

Fosfor podobnież się z nią zachowuje.

§ 605. *Dwutlenek barytu* otrzymuje się przepuszczając strumień suchego tlenu przez bezwodną barytę ogrzaną do ciemnej czerwonoci, jak to wskazuje fig. 154. Ciało to pochłania bardzo wiele gazu, nie zmieniając się wcale; różni się od baryty tém tylko, że się nie ogrzewa przy zetknięciu z wodą. W żywej czerwonoci rozkłada się i uwalnia połó-

wę swego tlenu. Skorzystaliśmy z téj własności w § 37 dla otrzymania tlenu z powietrza atmosferycznego. Służy do otrzymania wody utlenionéj.

Ma on za wzór

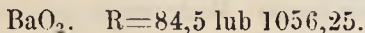
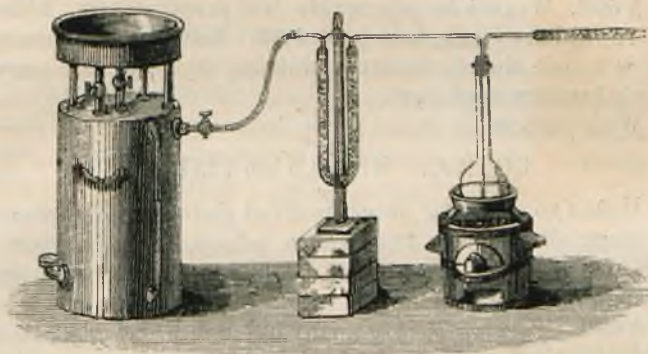


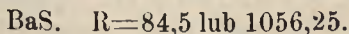
Fig. 154.



Działając na zimno stężonym kwasem siarczanym na dwutlenek barytu, P. Houzeau otrzymał tlen posiadający szczególne własności, upodabniające go do ozonu.

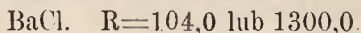
§ 606. *Siarek barytu* krystalizuje zwykle w blaszki białe podobne do łuszczyk. Smak ma ostry i siarkowy. Może rozpuszczać w sobie dosyć dużą ilość siarki i tworzy wtedy wielosiarek.

Jednosiarek barytu otrzymuje się rozkładając siarczan barytu węglem. Wzór jego



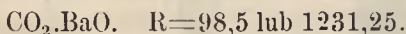
Jeżeli masę utworzoną traktować małą ilością wody, to siarek się rozpuszcza; jeżeli użyjemy więcej wody, siarek rozkłada się na barytę i siarkowodan siarku krystalizujący w tablice sześciokątne. Nadmiar siarki przemienia jednosiarek barytu w wielosiarek.

§ 607. *Chlorek barytu* posiada smak ostry i szczypiący. Krystalizuje w słupy czworościenne o bardzo szerokich ścianach. Rzucony na węgle zarżące trzeszczy. Otrzymuje się go łatwo działając kwasem chlorowodnym na barytę gryzącą, lub węglan baryty. Wzór jego



§ 608. *Węglan baryty* zwykle jest przezroczysty, żółto-szarawej barwy. Gęstość jego 4,33. Zaledwie rozpuszcza się w wodzie zimnej; rozpuszczalniejszy jest w wodzie nasyczonej kwasem węglanym.

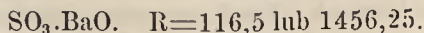
Wzór jego jest



Można go otrzymać przez rozkład podwójny, dolewając węglanu alkalicznego do roztworu jakiegokolwiek barytowej soli. Otrzymuje się go również działając wprost kwasem węglanym na wodę barytową.

§ 609. *Siarczan baryty* znany był u dawnych chemików pod nazwą *spatu ciężkiego*. Mało jest on rozpuszczalny w stężonym kwasie siarczanym; topi się tylko w bardzo wysoki temperaturze. Zarobiony z mąką na ciasto i ogrzany do czerwoności, w ciemności świeci. Jest to tak zwany fosfor Boloński

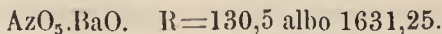
Sól ta bardzo obficie znajduje się w przyrodzie. Wzór jej



Otrzymuje się ją podobnie jak węglan, przez rozkład podwójny.

Jeżeli kwas siarczany stężony puszczaemy kroplami na barytę gryzącą, to temperatura tak się podnosi, że baryta się rozżarza; otrzymujemy wtedy masę białą, która jest siarczanem baryty.

§ 610. *Azotan baryty* krystalizuje w ośmiościany foremne. Sól ta jest bezwodną. Wzór jej jest





Otrzymuje się działając rozcieńczonym kwasem azotnym na siarek barytu.

Azotan baryty i chlorek barytu używają się jako odczynniki w pracowniach chemicznych dla wykrycia i oznaczenia ilości kwasu siarczanego.

#### CHARAKTERY CECHUJĄCE SOLE RARYTOWE.

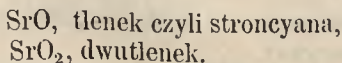
§ 611. Wyjąwszy chromianu, sole barytowe są bezbarwne. Smak ich jest ostry i szczypiący jeżeli są rozpuszczalne. Kwas siarczany albo roztwór siarczanu, nawet siarczanu stroncyany w zetknięciu z solą barytową dają osad biały siarczanu baryty.

W roztworze stężonym, potaż albo soda dają osad biały węglanu baryty.

Roztwór chromianu potażu strąca sól barytową z roztworu bardzo nawet rozcieńczonego. To samo robi kwas fluowodokrzemny.

#### **STRONT.** R=44 lub 550,0

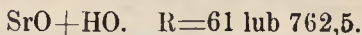
§ 612. Metal ten otrzymuje się przez rozkład chlorku strontu stosem; posiada bardzo żywy blask metaliczny. Barwa jego jest blado-żółta, jednokształtny jest z barytem. Ciężar gatunkowy równy 2,5; waga równoważnika 44. Bardzo łatwo utlenia się w powietrzu: z tlenem tworzy dwa związki przedstawiające wielkie podobieństwo do tlenków barytu, skład ich wyrażony jest wzorem



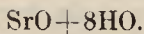
§ 613. Tlenek strontu, zwany pospolicie *stroncyaną*, natrafia się w przyrodzie pod postacią węglanu i siarczanu.

Tlenek ten otrzymać można sposobami powyżej dla otrzymania baryty podanemi. Czysta stroncyana przedstawia się pod postacią mass gębczastych białoszarych, bardzo podobnych do baryty. Topi się dopiero w ogniu kuźniczym.

Przy oblewaniu stroncyany wodą, wydziela się wielka ilość ciepła i otrzymujemy wodan wzoru.



Wodan ten nie rozkłada się ciepłem. Topi się w wysokości temperaturze. Woda wrząca rozpuszcza  $\frac{1}{20}$  swój wagi stroncyany, a tylko  $\frac{1}{40}$  przy zwyczajnej temperaturze. Przez ostudzenie roztworu nasyconego przy 100 stopniach osiadają kryształy wzoru



Wodan ten pod wpływem ciepła traci 7 równoważników wody.

Sole stroncyanowe w zetknięciu z płonącym wyskokiem, barwią płomień jego purpurowo.

Stroncyana nie pochłania tlenu ani na gorąco, ani na zimno: dwutlenek strontu otrzymać tylko można działaniem wody utlenionej na stroncyanę.

Stront łączy się z chlorem i siarką i daje chlorek i siarki odpowiadające takim że związkom barytowym.

Stroncyana przedstawia szereg związków podobnych do szeregu związków barytowych z najzupełniejszą jednokształtnością.

#### CHARAKTERY SOLI STRONCYANOWYCH.

§ 614. Sole stroncyanowe z węglanami alkalicznymi dają osad węglanu stroncyany.

Z amonią nie dają osadu. Kwas siarczany i siarczany dają z niemi białą osad siarczanu, jak sole baryty.

Charaktery różniące stroncyaną od baryty są następujące: chromian potażu daje osad żółty z solami baryty a żadnego z solami stroncyany; jeżeli roztwory są należycie rozcieńczone, kwas wodofluorkrzemny strąca sole baryty a nie strąca soli stroncyany.

Sole stroncyany barwią purpurowo płomień wyskokowy; z barytą płomień ma barwę siną.

## WAPIEŃ. R=20 lub 250.

§ 615. Metal ten otrzymuje się jak baryt, działaniem silnego stosu na wapno; a lepiej na chlorek wapnia.

Według P. Liés-Bodart, otrzymania go łatwo można działając potasem na jodek wapnia pod ciśnieniem. W stanie metalicznym własności jego mało są znane. Jest on żółtawy, bardzo świetny i bardzo ciągli. Ciężar gatunkowy 1,58. Topi się w czerwoności i płonie bardzo świetnym płomieniem. Dosyć dobrze przechowuje się w powietrzu suchém, ale bardzo szybko zmienia się w wilgotném. W zwykłej temperaturze rozkłada wodę i zamienia się na wodań wapna.

Waga równoważnika jego jest 20.

Wapień z tlenem tworzy dwa związki, a mianowicie:

CaO, tlenek czyli wapno,

CaO<sub>2</sub>, dwutlenek.

§ 616. Tlenek wapnia, czyli *wapno* znany jest od najgłębszej starożytności. Wapno czyste jest białe, gryzące, szybko nagryza tkanki zwierzęce. Niebieszczy ono zczerveniony przez kwasy lakmus; silnie zieleni syrop fiołkowy; czerwieni wyciąg kurkumy. Gęstość jego równa się 2,3. Jest nietopliwe w najwyższych temperaturach naszych pieców. Z kwasami tworzy charakterystyczne sole.

W pracowniach chemicznych chcąc otrzymać czyste wapno, bierze się marmur biały albo spat Islandzki, poddaje

bardzo wysokiej temperaturze w tyglu glinianym; kwas węglany stopniowo się wydziela i ostatecznie w tyglu pozostaje wapno gryzące. Jeżeli robi się to w naczyniach zamkniętych, to temperatura musi być bardzo wysoka, a i tak rozkład nie skutecznia się całkowicie, chyba że kwas węglany w miarę uwalniania zabierany zostaje. Dla zaradzenia temu, od czasu do czasu do tygla czerwonego puszcza się kilka kropli wody, która szybko w parę przechodząc unosi kwas węglany.

Wapno używane w rzemiosłach otrzymuje się przez ogrzewanie węglanu wapna, mniej lub więcej czystego, obficie znajdującego się w przyrodzie w wielkich piecach różlicznej postaci. Temperatura, przy której rozkład ten odbywa się w piecach na ten cel zbudowanych jest daleko niższa, jak w pracowniach chemicznych przy tyglach zamkniętych. Doświadczeniem przekonano się, że węglan wapna, ogrzewany w strumieniu innego gazu, a nie kwasu węglanego, rozkłada się w niższej temperaturze, aniżeli ogrzewany w zamkniętych naczyniach. Z tego pojmujemy, że strumień gazowy przenikający masę węglanu wapna, musi bardzo ułatwiać wydzielenie kwasu węglanego.

§ 617. Forma pieców wapiennych bywa różna wedle miejscowości i mniejszego lub większego zużywania wapna tam, gdzie się go przygotowuje. Dwa systemata pieców są znane, piece ciągłe i piece przerywane.

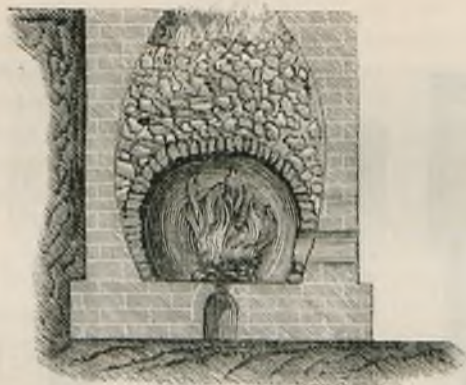
Piece przerywane (fig. 155) zbudowane są z cegły ogniotrwałej. Nad rózsztem układa się sklepienie z wielkich wapiennych kamieni, a nad tem sklepieniem kładą mniejsze ich bryły, których wielkość maleje w miarę zbliżania się do wyższego otworu. Pod sklepieniem pali się materiałem opałowem dającym długi płomień, miarkując ciepło z początku roboty. Po dwunastu dopiero godzinach, skoro masa dostatecznie się ogrzała, temperaturę wyżej się podnosi. Skoro materya w wyższej części pieca umieszczona należycie jest wypalona, robotę za skończoną uważać można.

Do takiego wypalania używa się głównie gałęzi, krzaków, torfu albo innego opału dającego długi płomień, aże-



by takowy przenikając przez szczeliny mógł dotykać wszystkich części poddanej wypaleniu masy.

Fig. 155.

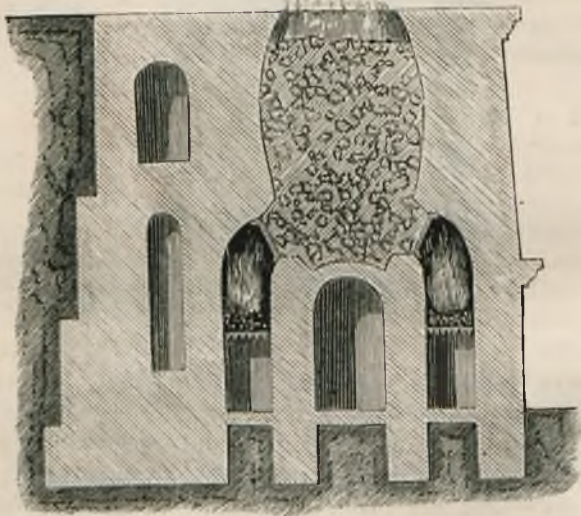


§ 618. Znacznie oszczędza się materiału opałowego przez zastąpienie pieców przerywanych, piecami ciągłymi. Piece ciągłe są dwóch rodzajów: jedne są piecami z przestronem; kamień wapienny z materiałem opałowym, którym zazwyczaj jest węgiel kamienny, układa się warstwami przemiennymi, zstępującymi do pieca. Przez otwory w dolnej części pieca zrobione, wybierają się kawałki wapna niegaszonego, a materye ubyle zastępuje się nowym ładunkiem.

W drugim systemacie pieców (fig. 156), kamień wapienny i materiał opałowy są oddzielone od siebie, opał umieszcza się w ogniskach z boku urządzonych. Przestron pieca ma zwykle 8 do 10 metrów wysokości; wewnątrz piec wyłożony jest zwykle cegłą ogniotrwałą; przez otwory umieszczone u spodu wapno łatwo z pieca się wydobywa. Powietrze do palenia niezbędne przychodzi dusznikami a jego przyływ miarkuje się za pomocą zasuw (szybrów). Potrzeba dwunastu godzin, ażeby dokonać wypalenia. Wa-

pno przygotowane tym ostatnim sposobem jest czystsze, co łatwo pojąć, bo w niem niema obcych materyj, które doń z materyału opałowego dostać się mogą.

Fig. 156.

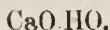


Doświadczenie okazało, że wypalenie kamienia wapiennego szczególniejsię ułatwia obecnością pary wodnej: dla tego też wapiarze przekładają kamień przesiąknięty jeszcze wodą i świeżo wydobyty z łomu od kamienia, który przez leżenie w powietrzu uległ już pewnemu wysuszeniu.

Często się trafia, że niektóre bryły wapienia nie uległy całkowitemu rozkładowi i zawierają mniej lub więcej kwasu węglanego; takim bryłom dają nazwę *niedopalków*.

§ 619. Wapno powyższemi przygotowane sposobami i zwane *wapnem niegaszoném*, posiada następujące własności: skropione niewielką ilością wody, znacznie się rozgrze-

wa z powodu związku z wodą, objętość swoją powiększa i zamienia nakoniec w delikatny proszek, którego skład wyraża się wzorem



Ciepło wywiązujące się przy tym związku zapala proch. Utworzony produkt zowie się *wodanem wapna*, *wapnem gaszonem* lub *lasowanem*.

Wapno niegaszone pozostawione w powietrzu, przyciąga zeń szybko parę wodną i kwas węglany, rozplywa się i zamienia na związek wyrażony wzorem



§ 620 Wodan wapna pod wpływem ciepła łatwo swą wodę utracą i przechodzi w wapno bezwodne, czem się wyraźnie odróżnia wapno od baryty i stroncjany, do których zresztą dosyć jost podobne.

Wodan wapna tworzy proszek biały, lekki, mogący pozostawać w zawieszeniu w wodzie, skoro się go z nią klóci; mieszanina ta zowie się *mlékiem wapiennem*.

Wapno bardzo mało rozpuszcza się w wodzie, plyn ten rozpuszcza go  $\frac{1}{100}$  przy temperaturze 15 stopni, i tylko  $\frac{1}{1210}$  przy temperaturze wrzenia.

Jeżeli wodny roztwór wapna poddamy powolnemu parowaniu w próżni, nad kwasem siarczanym, to kryształy wodanu wapna osiadają pod postacią sześcianów foremnych.

§ 621. W sztukach odróżnia się trzy odmiany wapna, których własności zależą od wapienia, z jakiego powstały.

Jeżeli wapno otrzymanem jest z wapienia czystego, albo dosyć czystego, wtedy ma własności następujące: Jest to materya biała, silnie ogrzewająca się w zetknięciu z wodą (aż do temperatury zapalenia prochu), znacznie powiększająca objętość, *lasująca* się, jak mówią, i mogąca po zmieszaniu z niewielką ilością wody utworzyć lepkie ciasto, tłuste w dotknięciu, rozplywające się całkowicie w nadmiarze wody. Wapno takie zowie się *wapnem tłustem*; używa

się je na zaprawy służące do spojenia nieforemnych materiałów używanych w zwyczajnych budowlach. Zaprawa ta nie jest niczem inném, jak mieszaniną wapna z piaskiem kwarcowym, nakładaną na kamień niższy; na wierzch kładzie się kamień drugi i przyciska, aby pomiędzy obudwoma pozostała tylko cienka warstwa owój zaprawy. Wapno do składu téj zaprawy wchodzące, pochłaniając stopniowo kwas węglany z powietrza, twardnieje przechodząc w węglan, a właściwiej w węglowodan.

Piasek kwarcowy używany do tych zapraw, odgrywa tylko mechaniczną rolę: służy on do rozdzielenia wapna, do powiększenia jego przesiąkliwości, a więc do ułatwienia związku z kwasem węglanym. Prócz tego, stanowi on środek, czyli jądro, około którego węglan wapna krystalizuje.

Jeżeli wapień poddany wypaleniu, zawiera znaczne ilości materij obcych, jak kwarcu, tleniku żelaza i manganu, węglanu magnezji; wtedy wapno w zetknięciu z wodą mniej wywiązuje ciepła; mniej się lasuje i wzdyma i nie tworzy już ciasta zwiezłego z wodą. Jak w poprzednim razie wapno w powietrzu z czasem twardnieje; jak tamto, rozplywa się w wodzie. Téj odmianie dają nazwę *wapna chudego*.

Nakoniec, jeżeli materją obcą w wapieniu zawartą jest glina (krzemian glinki) albo krzemionka w pewnym stanie rozdrobnienia. jeżeli nadto waga tych materij stanowi 10 lub 20 procentów całej wagi wapienia, wtedy otrzymane wapno nie lasuje się wcale, w zetknięciu z wodą zaledwie niewielką ilość ciepła wydziela; a nadto zamiast się rozplywać, przedstawia szczególną własność twardnienia pod wodą, co się zwiększa z czasem, jeżeli tylko wapno zbyt mocno nie było wypalone. Z tego powodu, trzeciéj téj odmianie wapna, dają nazwę *wapna hydraulicznego*.

Hydrauliczność jego ztąd pochodzi, że przy wypaleniu wapna następuje związek chemiczny pomiędzy wapnem a rozdrobnioną krzemionką do niego domieszkaną, czy takowa znajduje się w stanie wolnym, czy pod postacią gliny. Do-



wieść tego jest bardzo łatwo, dosyć jest bowiem traktować tylko wapno hydrauliczne kwasem, aby z niego uwolnić krzemionkę galaretowatą, co niezaprzeczenie dowodzi, że krzemionka ta istniała w wapie w postaci związku. Z drugiej strony, jeżeli zmieszamy piasek kwarcowy ze stosowną ilością węgla wapna, otrzymujemy zawsze tylko chude wapno, kiedy przeciwnie zastępując piasek równą mu wagą wysuszonej krzemionki galaretowatej i zamienionej w pył mączkowy, otrzymujemy wapno posiadające własności hydrauliczne.

Doświadczenia te okazują najwyraźniej, że twardnienie wapna hydraulicznego pochodzi od utworzenia krzemianu gliny i wapna, który w zetknięciu z wodą, łączy się z nią i tworzy materię nierozpuszczalną, bardzo spójną. Dowodzą one nadto możliwości przygotowania sztucznego wapna hydraulicznego mieszając węgiel wapna i glinę w stosunku właściwym.

Jeżeli ilość gliny zawartej w wapieniu dochodzi do 20 i 25 procentów, wtedy wapno twardnieje w kilka godzin; ta ostatnia odmiana wapna zowie się *cementem rzymskim*.

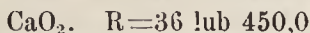
Glina i krzemionka rozdrobniona nie są jedynymi materiami udzielającymi wapnu własności hydraulicznych. Magnezja w pewnym stosunku, chociaż w niższym stopniu, podobnyż wywołuje skutek. Sam nawet węgiel wapna, zmieszany w pewnym stosunku z wapiem, nadaje mu słabe własności hydrauliczne. Takie zjawisko przedstawiają niedopalone wilki.

Do wapna hydraulicznego i cementów dodają zwykle piasku kwarcowego, a to dla powiększenia ich objętości i twardości.

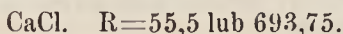
W bardzo wilgotnych gruntach, robią pokład sztuczny, mieszając wapno hydrauliczne z małemi kątowatemi krzemkami i ubijając powierzchnię równo i poziomo. Na takiej mieszance, zwaney *betonem*, stawiają się budowle.

§ 622. *Dwutlenek wapnia* otrzymuje się nalewając na wapno wody utlenionej; nie można bowiem go otrzymać

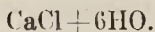
przez działanie bezpośrednie tlenu na wapno. Wzór jego jest



§ 623. Chlor w zetknięciu z wapnem w wysokięj temperaturze, rozkłada je; tworzy się *chlerek wapnia* a tlen się wydziela. Dogodnięj chlorek wapnia otrzymuje się rozkładając węglan wapna kwasem chlorowodorным. Wzór jego jest



Roztwór chlorku wapnia nasycony na gorąco, przez ostudzenie osadza kryształy słupowe bardzo łatwo rozpuszczające, których skład wyraża się wzorem



Zastępując kwas chlorowodorный kwasem bromowodorным lub jodowodorным, otrzymuje się bromek i jodek wapnia.

§ 624. *Fluorek wapnia* znajduje się w dosyć znacznej ilości w przyrodzie, zwykle skrysztalizowany w sześciiany lub ośmiościany. Czysty jest bezbarwny, ale najczęściej bywa zabarwiony na zielono, lub fioletowo. Minerál ten bardzo jest twardy.

Nierozkłada się ciepłem, topi się w wysokięj temperaturze. Służy do otrzymywania kwasu fluowodorного. Można go otrzymać sztucznie rozkładając kręde kwasem fluowodorным.

Fluorek wapnia ogrzany, fosforyzuje w ciemności; jedne odmiany jego dają światełko fioletowe, drugie zielone.

Fluorek wapnia znany jest pod nazwą *fluspatu*.

§ 625. Siarka z wapniem tworzy kilka związków, które otrzymać można, albo wypalając siarczan wapna z węglem albo działając siarką na mlęko wapienne. W tym ostatnim razie, skład otrzymanych siarków zmienia się stosownie do ilości użytej siarki i trwania roboty.

WĘGLAN WAPNA.  $R=50$  lub  $625,0$ .

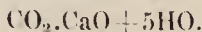
§ 626. Sól ta, której przyroda obficie nam dostarcza, przedstawia się pod bardzo rozmaitemi postaciami, raz krystaliczna, jak w spacie islandzkim, arragonicie i marmurze, drugi raz bezkształtna, stanowiąc kręde i rozmaite wapienie.

Węglan wapna krystaliczny może przedstawiać dwie formy krystaliczne całkowicie odmienne; jest to pierwszy zauważany przykład dwukszałtności. Pierwsza odmiana, stanowiąca *spat islandzki* cechuje się potrójną łupliwością której kierunki stanowią romboedr o  $105$  stopniach. Formy tej odmiany, jakkolwiek bardzo rozmaite, dają się wszystkie do tego sprowadzić typu. Kryształy bezbarwne i doskonale przezroczyste, odznaczają się podwójnym załamaniem światła. Gęstość jego wynosi  $2,7$ .

Druga odmiana, zwana *arragonitem*, tworzy słupy proste o  $116^{\circ},16$ . Kryształy biało mleczyste; gęstości ich  $3,75$ . Własności chemiczne ściśle takie same, jak w spacie islandzkim. Arragonit zlekka ogrzewany, rozsypuje się na mnóstwo małych romboedrów, mających postać spatu islandzkiego. Z drugiej strony, roztwór dwuwęglanu wapna gorący osadza kryształy słupowe węglanu obojętnego, przedstawiające postać arragonitu.

Z roztworu na koniec soli wapiennej można dowolnie otrzymać spat islandzki lub arragonit, stosownie do tego czy krystalizacja następuje na zimno, lub na gorąco; w pierwszym razie, otrzymuje się małe kryształy romboedryczne, w drugim słupy.

Węglan wapna tworzy wodan krystaliczny, przedstawiający postać romboedrów, których skład wyraża się wzorem:



Związek ten otrzymuje się pozostawiając w powietrzu w niskiej temperaturze, roztwór wapna w wodzie ocukrzonój.

Węglan wapna napotyka się jeszcze w niektórych wodach rozpuszczony w skutek nadmiaru kwasu węglanego. Skoro wody takie dostają się na powierzchnię ziemi, to kwas węglany z nich się wydziela i tworzy się osad wapienny, który utworzyć może pewnej grubości warstwę. Wody ze źródła Saint-Allyre, blisko Klermontu, z San-Filippo w Toskanii, bardzo wiele zawierają dwuwęglanu wapna; dosyć zanurzyć w nie i potrzymać przez czas pewien jakikolwiek przedmiot, jak koszyk, owoc, medal, a przedmiot pokrywa się mniej lub więcej grubą powłoką krystalicznego węglanu wapna. Tymże samym sposobem można sobie objaśnić tworzenie się stalaktytów i stalagmitów (fig 157). Przypuśćmy w rzeczy samój, że wody nasycone

Fig. 157.





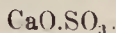
dwuwęglanem wapna, przez przesiąkanie dostają się do sklepienia jaskini; każda kropla wody obciążona solą wapienną traci w zetknięciu z powietrzem nadmiar swego kwasu węglanego i osadza z siebie krystaliczny węglan wapna; nowa kropla następuje z kolei po pierwszej, daje nowy osad i takim sposobem, po upływie lat wielu, tworzy się stożek, zwrócony ku dołowi wierzchołkiem. Ale część sączącej się wody upada na dno nim straci swój nadmiar kwasu węglanego, tworzyć więc będzie drugi stożek, którego wierzchołek skierowany będzie ku sklepieniowi jaskini. Po znacznym przeciągu czasu, dwa te stożki połączą się i utworzą kolumnę.

Nakoniec węglan wapna natrafiamy jeszcze w państwie zwierzęcym; stanowi on część kości zwierząt, muszle, skorupy jaj i pancerze skorupiaków.

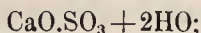
Węglan wapna rozkłada się w wysokićj temperaturze, jak to widzieliśmy w § 605 kiedyśmy opisywali otrzymanie wapna; ale jeżeli zamiast używania tygla lub pieca przy przystępie powietrza, ogrzewać go będziemy do bardzo wysokićj temperatury w przyrządzie tak szczelnie zamkniętym, że kwas węglany wydzielac się nie może, jak np. w lufie karabinowój, to pod ciśnieniem wywiązującego się kwasu węglanego, węglan się topi, a po ostudzeniu stanowi masę krystaliczną, wszystkie charaktery marmuru mającą.

SIARCZAN WAPNA.  $R=68$  lub  $850,0$ .

§ 627. Sól ta, bardzo pospolita w przyrodzie, jakkolwiek mniej od poprzedzająćj, używa się często w przemyśle; gips bowiem jest tylko siarczanem wapna. Natrafiamy go w dwóch odmiennych stanach, w stanie bezwodnym i w stanie wodnym. Bezwodny, stanowi mineral zwany *anhydrytem* i wzór jego jest



W stanie wodnym ma skład



nazywa się wtedy *gipsem*, *selenitem*; istnieje w wielkiej ilości w okolicach Paryża, gdzie tworzy dosyć znaczne pokłady.

Czasami napotyka się kryształy gipsu doskonale wykończone; mają one wtedy postać żelazca od włóczni. Kryształy te są bardzo miękkie, łatwo rysują się paznokciem i łupią się na bardzo cienkie blaszki.

Znamy jeszcze jedną odmianę siarczanu wapna, składającą się z mnóstwa drobnych kryształów splecionych z sobą, tworzących białe przezroczyste masy; odmiana ta stanowi gipsowy alabaster, całkowicie różny od alabastru starożytnych, który był odmianą stalaktytowego węglanu wapna.

Można go nakoniec otrzymać sztucznie, dolewając roztworu siarczanu potażu lub sody do roztworu soli wapiennej.

Siarczan wapna bardzo mało jest rozpuszczalny w wodzie, wymaga przynajmniej 400 jej części do swego rozpuszczenia.

Wody studzienne okolic Paryża zawierają w roztworze pewną ilość tej soli. W takim razie mówią, że wody są *selenitowemi* albo *gipsowemi* i wody takie są niezdatne do użytku domowego, jako to: do prania, gotowania jarzyn i t. p. Parując taką wodę i dolewając ciągle w miarę odparowania, osadu nie wyjmując, spostrzeżemy, jak to i w kotłach parowych ma miejsce, że siarczan wapna osiadający, przybiera czasami postać krystaliczną żelazca włóczni.

§ 628 Siarczan wapna wodny traci swą wodę przy 200 stopniach. Krystaliczny traci przezroczystość i dzieli się na mnóstwo cienkich drobnych blaszek.

Przygotowanie gipsu do budowania odbywa się w sposób następujący (fig. 158). Z największych kawałów gipsu surowego, jaki się z ziemi wydobywa, robi się szereg małych

sklepień bardzo do siebie zbliżonych i pokrywa nieco mniejszemi kawałkami; wielkość ich zmniejsza się stopniowo w miarę napełniania pieca. Następnie pod każdym skle-

Fig. 158.



pieniem rozpala się gałęzie, albo inne paliwo podobne, dające długi płomień, który przenikając w piec przez szczeliny pomiędzy kamieniami zostawione, wysusza je, pozbywając części wody składowej. Skoro gips dostatecznie jest wypalony, co robotnik łatwo poznaje, proszkuje się tłuczeniem, a lepiej za pomocą młynków i pod postacią mączki puszcza w handel.

Kiedy chcą gipsu na tynk użyć, rozrabia go się wodą i tworzy masę płynną, dającą się użyć z łatwością. Po kilku chwilach, masa nieco się ogrzewa. Siarczan wapna łączy się z wodą, której znaczną część ustalić może tworząc małe kryształki siarczanu wodnego skupiające się i tworzące masę stałą. Gips krzepnąc znacznie swoją objętość powiększa, co wielką ma wartość dla gipsiarzy, wtedy bowiem przenika w najdrobniejsze zakątki formy. Gips przeznaczony na odlewy delikatnych przedmiotów musi być bardzo starannie wypalany i nie stykać się z paliwem. W tym celu używa się kawałów gipsu w postaci owęj włóchniowa-

tęj, wypala się w piecach podobnych do piekarnianych, w temperaturze daleko niższej od ciemnej czerwoności.

§ 629. Gips zgaszony roztworem karuku staje się daleko twardszym, aniżeli zmieszany z wodą. Produkt tym sposobem otrzymany ciałami twardymi bardzo pięknie polerować się daje i nosi wtedy nazwę *stiuku*. Stiuk można barwić na żółto wodanem tleniku żelaza, na zielono tlenikiem chromu i t. p. Jeżeli chcemy otrzymać stiuk różnobarwny, to dosyć zmieszać jest masy gipsu zabarwione rozmaitemi tlenkami przed stwardnieniem. Stiuk należycie wypolerowany i stosownie zabarwiony bardzo jest podobny do marmuru.

Jeszcze trwalszy i bardziej do marmuru podobny związek otrzymuje się gasząc gips roztworem alunu potażowego w ilości około 10 części tej soli na 100 części gipsu. Skoro masa stwardniała, wypala się ją na nowo, proszkuje i używa jak gips zwyczajny. Stwardnienie takiego gipsu dłuższego wymaga czasu, niż gips zwyczajny, ale za to jest on daleko twardszy. Tym sposobem otrzymany gips zwany *gipsem alunowym* służy do wyrabiania ozdób, opierających się dosyć długo działaniu wody. Używa się na posadzki, ale w tym razie należy gips pomieszać z piaskiem, dla zwiększenia jeszcze jego twardości.

#### FOŚFORANY WAPNA.

§ 630. Kwas fosforowy łączy się w wielu stosunkach z wapnem. Związki trójzasadowe, to jest odpowiadające zwyczajnemu kwasowi fosforowemu,  $\text{PhO}_3 \cdot 3\text{HO}$ , najlepiej są znane. Wskażemy tu je tylko treściwie:



- Fosforan wapna w kościach. Spoty-  
kamy go w królestwie zwierzę-  
cém; znany on jest pod nazwą  
*apatytu* . . . . .  $\text{PhO}_5 \cdot 3\text{CaO}$ ;
- Fosforan trójzasadowy otrzymywa-  
ny przez rozkład fosforanu sody  
chlorkiem wapnia . . . . .  $\text{PhO}_5 \cdot (2\text{CaO} \cdot \text{HO})$ ;
- Fosforan kwaśny otrzymywany przez  
traktowanie popiołów z kości kwa-  
sem siarczanym . . . . .  $\text{PhO}_5 \cdot (\text{CaO} \cdot 2\text{HO})$ ;
- Metafosforan otrzymywany przez wy-  
palenie poprzedniego . . . . .  $\text{PhO}_5 \cdot \text{CaO}$ .

PODCHLORON WAPNA.  $R=71,5$  lub  $893,75$ .

§ 651. Sól ta otrzymuje się działając kwasem podchlo-  
rawym na mléko wapienne, pamiętając aby wapno było  
w nadmiarze.

W handlu nazwę *chlorku wapna* nadają mieszaninie pod-  
chloronu wapna, chlorku wapnia i wodanu wapna. Mieszana-  
nina ta otrzymuje się działając chlorem gazowym na wapno  
gaszone. W tym celu, strumień chloru puszcza się do wiel-  
kich izb murowanych, do ścian których przymocowane są  
stoły poziome, a na nich rozpostarte jest wapno gaszone na  
2 centymetry grubo. Tym sposobem otrzymuje się białą  
materję, która wodą traktowana, ustępuje jęj podchloron  
wapna i chlorek wapnia, i posiada własność odbarwiania,  
z któręj korzystają przy bieleniu tkanin.

Ponieważ własność ta podchloronu wapna niszczenia  
barwników przyrody organicznęj ma ważne zastosowanie,  
przeto fabrykant znaczną ilość podchloronu wapna potrze-  
bujący, powinien naprzód ocenić jego rzeczywistą wartość.

Rozbiory te zowią się *próbami chlorometrycznemi*; mają  
one na celu wyznaczenie ilości chlorków, odbarwiające je-  
dnę i tęż samą objętość mianowego roztworu barwnika or-

ganicznego. Wartość więc chlorków będzie niezbędnie odwrotną do tych ilości.

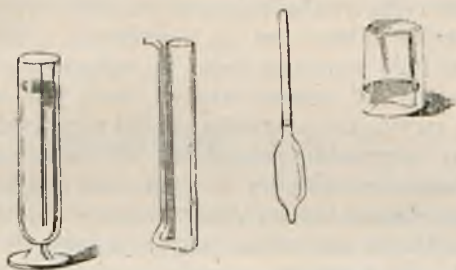
§ 632. Materyą organiczną, której się przed innemi używa, jest roztwór indygo w kwasie siarczanym, bo odbarwianie jego bardzo wyraźnie występuje przechodząc od ciemno-błękitnej do jasnej barwy.

Normalny ten roztwór indygo musi być w ten sposób przyrządzony, ażeby 1 litr płynu odbarwiał się 1 litrem doskonałego suchego chloru.

Dla oznaczenia tego miana, potrzeba naprzód przyrządzić roztwór normalny chloru, co osiągamy w sposób następujący: Fłaskę litrową napełnia się suchym chlorem przy 0 stopni i pod ciśnieniem  $0^m,760$ , i przewraca się ją nad wanianką zawierającą bardzo rozcieńczony roztwór potażu gryzącego. Jeżeli gaz jest należycie czysty, to płyn stopniowo połyka chlor i ostatecznie fłaskę wypełnia całkowicie. Roztwór ten chlorowy potażu, zawierający równą sobie objętość chloru używa się do wyznaczenia wartości normalnego indygowego roztworu. W tym celu, roztwór indygowy tak się rozcieńcza, że jedna jego objętość całkowicie się odbarwia równą mu objętością poprzedniego roztworu.

Po ukończeniu tych przygotowań przedwstępnych, przystępuje się do rozbioru samej materyi. Z rozmaitych części całej masy wybierają się kawałki chlorku i 10 gramów uciera się w moździerzu porcelanowym z wodą i wrzuca wszystko na sączek ustawiony na naczyniu zawierającym 1 litr ściśle (fig. 159). Moździerz płóczy się niewielką ilością wody, którą wylewa się na filtr i tym sposobem przemywa się dopóty, dopóki cała ilość chlorków uniesioną nie zostanie, pamiętając o tem, aby objętość roztworu nie przechodziła 1 litra. Roztworem w ten sposób przygotowanym napełnia się po 0 miarówkę (fig. 160); z drugiej zaś strony, za pomocą ssawki (fig. 161) bierze się 50 centymetrów sześciennych normalnego roztworu indygo i wlewa do naczynia u góry nieco zwężonego (fig. 162). Naczynie lekko się po-

rusza ręką przy powolném dopuszczaniu z miarówki odbarwiającego chlorku; skoro chwila zupełnego odbarwienia jest bliską, chlorek dopuszcza się po kropli i przerywa, skoro



odbarwienie jest zupełne. Przypuśćmy, że potrzeba było 115 podziałów miarówki do odbarwienia, to miano chlorku będzie  $\frac{1.00}{115} = 86,9$ .

Gdyby można było robić próbę odwrotnie, to ilość podziałów użytego płynu dałaby natychmiast miano chlorku. Wszelako tak postępować nie można, bo używany płyn indygowy jest kwaśny, pierwsze więc dolewane ilości wydzieląby większą ilość chloru, aniżeli potrzeba do zniszczenia barwnika, byłaby więc strata chloru i próba nieścista. Obawy téj przeciwnie niema, kiedy dolewa się chlorku do płynu barwnego, chlor bowiem wtedy zostaje zawsze w zetknięciu z nadmiarem indygo.

§ 633. Ponieważ roztwór normalny indygo może się łatwo zmieniać, a więc być powodem błędu, przeto obecnie zastępują go roztworem kwasu arsenawego w kwasie chlorowodornym. Roztwór ten otrzymuje się traktując 4,439 kwasu arsenawego czystego kwasem chlorowodornym, roztwór ten rozcieńcza się wodą tak, ażeby ściśle miał 1 litr objętości. Użycie tego arsenawego płynu opiera się na własności chloru przemieniania kwasu arsenawego w arsenny. Łatwo zauważyć chwilę, w której ta przemiana jest zupeł-

ną; jeżeli bowiem zabarwiliśmy płyn kilkoma kroplami indygo, to odbarwienie występuje natychmiast, jak skoro chlor w nadmiarze przychodzi i wtedy mianowicie działanie chloru na kwas arsenawy następuje. Pierwsza próba za przybliżoną tylko uważać się powinna; dla otrzymania ściśłego wypadku dobrze jest ją powtórzyć, a kilka kropel roztworu indygo przeznaczonego do zabarwienia płynu arsenawego dodawać dopiero wtedy, kiedy jesteśmy blisko nasycenia, co właśnie poprzednia próba nam wskazała.

Jakśmy poprzednio powiedzieli. dla zamienienia ilości kwasu arsenawego zawartej w oznaczonej objętości płynu normalnego w kwas arseny, potrzeba użyć objętość odbarwiającego chlorku odwrotnie proporcjonalną do miana tego chlorku. Ztąd wynika potrzeba rachunku dla wynalezienia tego miana, rachunku bardzo prostego, jak to widzieliśmy. Dla uniknięcia go wszelako, P. Gay Lussac podał tablice, w których zamieszczone są stopnie chlorometryczne odpowiadające liczbie podziałów miarówki użytych do rozkładu płynu normalnego a P. Collardeau, dla uproszczenia większego, proponuje używanie miarówek, na których oznaczone są stopnie chlorometryczne obok podziałki narzędzia.

#### CHARAKTERY WYBITNE SOLI WAPIENNYCH.

§ 634. Sole wapienne poznają się z następujących charakterów:

Nie strącają się amoniakiem, a przeciwnie strącają się węglanami alkalicznymi.

Z kwasem siarczanym lub siarczanami rozpuszczalnymi otrzymuje się osad biały, jeżeli roztwory należycie są stężone.

Z kwasem szczawiovym i szczawianem potażu lub amonii, tworzy się osad biały, który występuje nawet w bardzo rozcieńczonych roztworach. Osad nierozpuszczalny w kwasie octowym, rozpuszcza się łatwo w kwasie azotnym i chlorowodornym.



Potaż lub sole dają osad biały wodanu wapna, jeżeli płynny są stężone.

Sole wapienne nadają płomieniowi wysokowemu barwę żółto-czerwonawą różną od tej, jaką mu nadają związki strontu.

## **MAGNEZ.** R=12 lub 150.

§ 635. Ponieważ tlenki metalów ziemnych opierają się działaniu najsilniejszych stosów, Davy wpadł na myśl, czyby rodników ziem nie można otrzymać działając parą potasu na te ziemie, wysokięj poddane temperaturze. Doświadczenie się nie powiodło i do 1827 nie umiano wydzielić metalów ziemnych, jakkolwiek istnienie ich nie zdawało się wątpliwości ulegać, aż Woehler, używszy chlorków zamiast tlenków, okazał, że chlorki te łatwo się rozkładają potasem w niewysokięj temperaturze. Stosując tę prostą zasadę, P. Bussy otrzymał magnez umieszczając na dnie tygielka platynowego spłaszczone kulki potasu, a na nie kładąc kawałki bezwodnego chlorku magnezu. Tygielek przykrywa się pokrywką drutami żelaznemi przymocowaną, i ogrzewa na lampie wysokowęj. Odczyn zachodzi w temperaturze nieco wyższęj nad ciemną czerwoność, z tak mocném trzeszczeniem, że pokrywka odleciałaby daleko, gdyby nie była silnie drutami przymocowana. Potas zastępuje tu miejsce magnezu, który się wydziela. Od chlorku potasu oddziela się go przez traktowanie ostudzonęj massy wodą, która rozpuszcza chlorek potasu a magnez pod postacią kulek metalicznych pozostaje.

Późnięj, Bunsen otrzymał magnez, rozkładając bezwodny jego chlorek za pomocą stosu.

W ostatnich nakoniec czasach, PP. Deville i Caron otrzymali ten metal następującym sposobem:

Do czerwonego tygla wrzuca się mieszaninę z:

- 6 części bezwodnego chlorku magnezu,
- 1 części chlorku potasu,
- 1 części fluorku wapnia,
- 1 części pokrajanego sodu.

Tygiel się przykrywa i silnie ogrzewa, aby stopić masę, męsza ją silnie prętem żelaznym dla połączenia kulek magnezu, a następnie studzi. Po zupełnem ostudzeniu, tłucze się tygiel, a w środku zużła znajduje duże kulki magnezu, które się oczyszcza przez powtórne stopienie.

§ 636. Kulki magnezu otrzymane działaniem stosu przedstawiają budowę czasami blaszkową, czasami ziarnistą; w pierwszym razie metal jest srebrzysto-biały; w drugim więcej jest matowy i przedstawia odcień niebieskawy. Gęstość jego wynosi 1,743. Topi się w temperaturze mierniej czerwoności. Całkowicie niezmienny w suchém powietrzu, szybko w wilgotném blask traci, pokrywając się warstwą wodanu magnezyi.

Zupełnie czysty, przedstawia białość i blask srebra. Jest lotny i daje się przepędzać, jak cynk.

Ogrzany do czerwoności, płonie z żywym blaskiem w powietrzu, przechodząc w magnezyę. Wywiązywanie to światła jest nader silne, jeżeli metal płonie w tlenie. Bardzo powoli rozkłada zimną i czystą wodę, ale bardzo szybko wodę zakwaszoną. Kwas siarczany stężony rozpuszcza bardzo trudno magnezyę; podobnież mieszanina kwasu siarczanego i azotnego dymiącego.

Rozpuszcza się bardzo łatwo w kwasie chlorowodornym a nawet w roztworach chlorków alkalicznych z wydzieleniem wodoru.

Magnez ogrzewany w chlorze i parze bromu zapala się, a w parze jodu i siarki płonie bardzo żywo.

## MAGNEZYA. R=20 lub 250.

§ 637. Magnez tworzy z tlenem jeden związek, nazwany *magnezyą*.

Magnezya nie znajduje się w przyrodzie w stanie wolnym, istnieje ona w wodzie morskiej w związku z kwasem siarczanym i chlorem. Znajduje się również w przyrodzie pod postacią węglanu, albo czystego, albo w połączeniu z węglanem wapna,

Otrzymuje się ją rozmaitemi sposobami. Pierwszy polega na dolaniu potażu gryzącego do roztworu soli magnezjowej; lecz ponieważ osad magnezyi tworzący się bardzo jest trudny do przemycia, potaż więc zastępuje się węglanem. Tym sposobem otrzymuje się osad biały, proszkowaty, wodny węglan magnezyi, łatwiejszy do przemywania niż poprzedni. Z tego to węglanu wodnego, bardzo obficie znajdującego się w handlu, otrzymuje się magnezyę. Dostyc go jest wypalić w tygielku bez przystępu powietrza, a wtedy kwas węglany się wydziela, i otrzymujemy magnezyę pod postacią bardzo lekkiego proszku. Magnezya ta, zupełnie czysta, znana jest powszechnie pod nazwą *magnezyi palonej*.

Gęstszą i ścisliwszą magnezyę otrzymać można przez rozkład azotanu ciepłem.

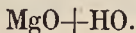
§ 638. Magnezya przedstawia się pod postacią białego, bardzo lekkiego proszku, nietopliwego w najwyższych temperaturach, jakie można w naszych otrzymać piecach; topi się jednak pod dmuchawką tleno-wodorową.

Bardzo mało rozpuszczalna w wodzie; z tem wszystkiém woda, która przez czas pewien stała na magnezyi gryzącej, zieleni syrop fiołkowy i niebieszczy wyciąg lakmusowy zczernieniony przez kwas. Strąca się z roztworów wapnem; nierozpuszcza się w potażu i sodzie.

Bezwodna magnezya ma wzór



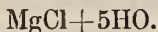
Zetknięta z wodą nie ogrzewa się, ale łączy z nią stopniowo tworząc wodan wyrażony wzorem



Z pomocą ciepła można ją pozbawić tego równoważnika wody i zamienić na bezwodną.

Magnezya używa się jako przeciwtrucizna na kwas arsenawy, tworzy z nim bowiem związek nierozpuszczalny, który nie działa na organizm zwierzęcy.

§ 639. *Chlorek magnezu* otrzymuje się przepuszczając strumień suchego chloru przez mieszaninę węgla i magnezyi ogrzaną do czerwoności. Otrzymuje się go jeszcze, działając kwasem solnym na wodny węglan magnezyi; w tym razie zostaje on wodnym po odparowaniu do suchości i osiadają kryształy mające wzór



Jeżeli do chlorku wodnego dodamy salmiaku w nadmiarze, a następnie odparujemy do suchości, chlorek ten podwójny nie rozłoży się. Ale wypalając go do czerwoności w tyglu, otrzymamy bezwodny chlorek magnezu zupełnie czysty. Ten sposób otrzymywania dogodniejszy jest od poprzedzającego.

Związek ten ma smak gorzki; bardzo łatwo rozplywa się w powietrzu. Wyskok rozpuszcza go połowę swój wagi.

Chlorek wodny magnezu rozkłada się pod wpływem ciepła; wydziela się przytém kwas chlorowodorny a w osadzie pozostaje magnezja. Temu to rozkładowi przypisać należy obecność kwasu chlorowodornego w ostatnich ilościach wody przekraplanój.

*Fluorek magnezu* otrzymuje się rozpuszczając magnezyę w kwasie fluowodornym; zatrzymuje wodę krystaliczną.

§ 640. Magnez łączy się również z bromem i jodem, tworząc związki bardzo podobne do chlorku wodnego.

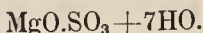


## SIARCZAN MAGNEZYI. R=60 lub 750.

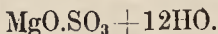
§ 641. Sól ta istnieje w roztworze w niektórych wodach mineralnych a szczególnie w wodzie z Sedlitz, z Pilnau w Czechach i z Epsom w Anglii. W sztuce lekarskiej często się używa jako środek rozwalniający. Powstawanie siarczanu magnezyi zdaje się wynikać z działania siarczanu wapna na wapień magnezyowy; taki przynajmniej otrzymujemy wypadek, traktując węglan magnezyi wodą mającą w sobie siarczan wapna. Otrzymać go można z zawierających go wód poddając je samowolnemu parowaniu lub stężając ciepłem.

Siarczan magnezyi również otrzymać można traktując rodzimy węglan magnezyi lub wapienie bardzo w magnezyę bogate, jak na przykład dolomit, kwasem siarczanym.

Siarczan magnezyi w zwyczajnej temperaturze krystalizuje w długie słupy; wzór tych kryształów jest

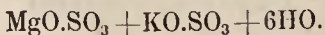


Jeżeli krystalizacja odbywa się w wysokiej temperaturze, kryształy zawierają 6 równoważników wody; w temperaturze niższej od zera, otrzymujemy wielkie kryształy wzoru



Siarczan magnezyi posiada smak bardzo gorzki. Wietrzeje w powietrzu; w ciepłe, topi się w swój wodzie krystalicznej; przy 240 stopniach zatrzymuje jeszcze równoważnik wody, który można jej bez rozkładu w wyższej odebrać temperaturze; topi się w czerwoności.

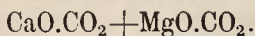
Siarczan magnezyi może się łączyć z siarczanami alkalicznymi i tworzyć sole podwójne, łatwo krystalizujące. W ługach pokrystalicznych salin znajdujemy kryształy podwójnego siarczanu magnezyi i potażu, mające wzór



który t $\acute{e}$ m si $\acute{e}$  tylko r $\acute{o}$ żni od soli wykrystalizowan $\acute{e}$ j przy zwyczajn $\acute{e}$ j temperaturze, że 1 r $\acute{o}$ wnoważnik wody zast $\acute{a}$ piony jest przez 1 r $\acute{o}$ wnoważnik siarczanu alkalicznego.

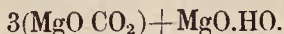
§ 642. *Krzemiany magnezyi* s $\acute{a}$  bardzo liczne; zwykle s $\acute{a}$  one połączone z wod $\acute{a}$ ; znane u mineralog $\acute{o}$ w pod rozmaitemi nazwami, jak *pianka morska*, *perydot*, *talk*, *serpentyń*, który jest krzemianem magnezyi połączonym z wodanem t $\acute{e}$ j zasady. *Pyroksen*, *amfibol*, stanowiące skały dawnego pochodzenia, s $\acute{a}$  krzemianami magnezyi połączonymi z krzemianem wapna. Czasami magnezya zast $\acute{a}$ piona jest tlenkiem żelaza, co związkom podobnym nadaje barw $\acute{e}$  zielon $\acute{a}$  lub czarn $\acute{a}$ . Czasami pi $\acute{e}$ kne kryształy piroksenu trafiają si $\acute{e}$  w zuzlach piec $\acute{o}$ w wielkich.

§ 643. *Węglan magnezyi* istnieje gotowy w przyrodzie; spotykamy go albo w stanie zbitym, albo skrytalizowany w romboedry jednokszaltne ze spatem islandzkim. P. Senarmont otrzymał go niedawno przez rozkład podw $\acute{o}$ jny. Znajdujemy go jeszcze w związku z węglanem wapna. Mineralogowie zowią go wtedy *dolomit*em a wz $\acute{o}$ r jego jest

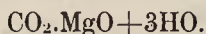


Hajdinger objaśnił powstawanie dolomit $\acute{o}$ w nast $\acute{e}$ puj $\acute{a}$ c $\acute{e}$ m doświadczeniem: Jeżeli w rurce szklann $\acute{e}$ j zatopion $\acute{e}$ j nad lamp $\acute{a}$  ogrzewa $\acute{c}$  b $\acute{e}$ dziemy mieszanin $\acute{e}$  węglanu wapna i siarczanu magnezyi rozpuszczon $\acute{a}$  w wodzie, to utworzy si $\acute{e}$  dolomit i siarczan wapna. Widzieliśmy wyżej w § 641, że przy niski $\acute{e}$ j temperaturze odwrotne zjawisko ma miejsce.

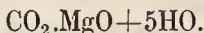
Węglan magnezyi jest nierozpuszczalny w wodzie; w pracowniach chemicznych otrzyma $\acute{c}$  go można dolewaj $\acute{a}$ c węglanu alkalicznego do roztworu soli magnezyowej; tworzy si $\acute{e}$  wtedy osad biały, który jest węglowodanem magnezyi. W handlu spotykamy go pod postaci $\acute{a}$  brył kwadratowych bardzo lekkich; jest on wtedy znany pod nazw $\acute{a}$  *magnezyi biał $\acute{e}$ j* (magnesia alba). Ten węglowodan ma wz $\acute{o}$ r



Dwuwęglan magnezyi otrzymać można przepuszczając strumień kwasu węglanego aż do zupełnego nasycenia przez wodę mającą w zawieszeniu węglan magnezyi; w tym razie otrzymamy dwuwęglan magnezyi. Roztwór tego dwuwęglanu pozostawiony w powietrzu, wydziela część swego kwasu węglanego, a wtedy osiadają piękne słupy sześciokątne wodnego węglanu magnezyi, którego skład wyraża się wzorem:

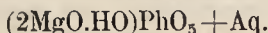


Jeżeli roztwór dwuwęglanu odbywa się samowolnie przy bardzo niskiej temperaturze, to kryształy mają skład

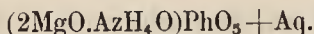


Na powietrzu bardzo szybko wietrzeją. Nakoniec jeżeli parujemy na gorąco w ciągłym strumieniu kwasu węglanego roztwór dwuwęglanu magnezyi, osiadają kryształy bezwodne przedstawiające postać arragonitu.

§ 644. *Fosforan magnezyi* utworzony przez rozkład podwójny, ma wzór



Jeżeli w nim równoważnik wody zasadowej zastąpimy równoważnikiem tlenku amonu, otrzymamy związek, który stopniowo z moczu osiada podczas jego gnicia i który nadto napotyka się w wielkiej liczbie kamieni moczowych. — Skład tego fosforanu wyraża się wzorem



Sól ta ważna jest przy rozbiorach chemicznych, zwykle bowiem pod jęj postacią strąca się magnezya dla oznaczenia ilości jęj w roztworach.

## CHARAKTERY WYBITNE SOLI MAGNEZYOWYCH.

§ 645. Sole magnezyi posiadają bardzo wyraźny smak gorzki.

Roztwory ich dają:

Z dwuwęglanem potażu lub sody na gorąco osad węglanu, na zimno nie dają osadu;

Z węglanami alkalicznymi obojętnymi osad biały węglowodanu magnezyi;

Z potażem lub sodą osad biały wodanu, nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika.

Amonia w roztworze obojętnym daje osad biały podobny do poprzedniego. Jeżeli płyn zawiera sól amoniakalną, albo jeżeli płyn dosyć jest kwaśny aby z amonią utworzyć sól amoniakalną, osad nie powstaje.

Węglan amonii nie strąca na zimno soli magnezyowych, na gorąco nie zupełnie.

Fosforan sody w obec soli amoniakalnych daje osad kryształiczny fosforanu amono-magnezyowego.

Nakoniec pod dmuchawką, sole magnezyowe zwilżone azotanem kobaltu dają przez wypalenie perłę mięsnej barwy.

**GLUCYN.** R=6,96 lub 87,0.

§ 646. Metal ten, otrzymany przez P. Wöhler w skutek rozkładu chlorku glucynu potasem, w ostatnich czasach bardzo starannie zbadany został przez P. Debray

Metal ten z pozoru bardzo jest podobny do glinu. Temperatura topliwości jego niższa jest od temperatury srebra, ciężar gatunkowy równy 2,1. Powietrze i woda wcale go na zimno nie zmieniają. W temperaturze czerwonej płonie



w powietrzu z bardzo żywym blaskiem. Kwas chlorowodny bardzo go łatwo rozpuszcza. Można go kuć i walcować na zimno nawet bez odgrzewania.

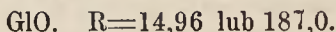
Glucyn z tlenem tworzy jeden tylko związek, odkryty w 1797 przez Vauquelin'a. Zasada ta otrzymuje się ze szmaragdu z Limoges, który jest podwójnym zasadowym krzemianem glucyny i glinki.

Jest to proszek biały, nierozpuszczalny, bez smaku, gęstości 3,0. Rozpuszczalny w potażu, rozpuszcza się również bardzo łatwo w roztworze węglanu amonii, co go odróżnia od glinki i pozwala od niej oddzielić.

Tlenek ten bardzo zresztą podobny do glinki, oznacza się wzorem



Według świeżych badań P. Debray, należy go wzorować



*Chlorek glucynu* bardzo jest podobny do chlorku glinu i otrzymuje się zupełnie podobnym sposobem. Jest on biały, rozplývający, topliwy i lotny. Roztwór jego wodny rozkłada się przez parowanie, kwas chlorowodny się wydziela, a pozostałość jest glucyną.

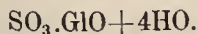
Skład chlorku glucynu wyraża się wzorem



*Siarczan glucyny* krystalizuje w wielkie ośmiościany pochodzące ze słupa prostego o podstawie kwadratowej. Wietrzeje w suchém i ciepłym powietrzu.

Woda rozpuszcza go prawie swoją wagę w temperaturze 14 stopni. Woda wrząca może go nieograniczoną rozpuścić ilość.

Skład jego wyraża się wzorem



W przyrodzie mamy podwójny krzemian glucyny i glinki, który się zowie *szmaragdem*. Minerale ten, zawierający

około 13,6 glucyny, służy do otrzymania téj zasady. Ażeby kwasy nań działały, proszkuje się go, a następnie mięsza w stosunku 50 na 100 z wapnem niegaszoném. Mięszanina ogrzewa się w piecu ciągowym, stapia na szkło, które się następnie proszkuje i traktuje rozcieńczonym kwasem azotnym. Roztwór odparowany dla odpędzenia nadmiaru kwasu pozostawia osad azotanów, azotany te wypalają się a następnie traktują wodą nasyconą salmiakiem. Azotan wapna wtedy szybko się rozpuszcza a wapno, rozkładając stopniowo sól amoniakalną, przechodzi w chlorek rozpuszczalny z wydzieleniem amoniaku. To co się nie chce rozpuścić, traktuje się wtedy kwasem azotnym dla wydzielenia krzemionki a mięszanina azotanów węglanem amonii, który rozpuszcza samą tylko glucynę. Otrzymany roztwór poddaje się wrzeniu, węglan amonii przytém zupełnie się wydziela, a węglan glucyny osiada pod postacią białego proszku dosyć gęstego a więc łatwego do przemycia.

Wypalenie tego węglanu dostarcza czystą glucynę.

Ponieważ sole glucyny dotąd nie mają żadnego zastosowania, przeto tu podamy tylko ogólne ich charaktery.

Mają one smak słodkawy ze ściągającym posmakiem.

Potaż, soda i węglany alkaliczne dają z niemi osad biały, który się rozpuszcza w nadmiarze odczynnika.

Żelazocyjanek potasu nie strąca ich wcale. Traktowane siarczanem potażu nie tworzą ałunu.

Charakterystyczną cechą tych soli jest tworzenie z amonią białego galaretowatego osadu, rozpuszczalnego łatwo w nadmiarze węglanu amonii. Charakter ten najwyraźniej odróżnia związki glucynowe od glinkowych.

### **GLIN.** $R=13,67$ lub $170,87$ .

§ 647. Glin otrzymać można dwoma sposobami dającymi się zastosować przy otrzymaniu wszystkich metalów téj grupy. Pierwszy i dawniejszy, któryśmy wskazali w § 623,

odkryty przez P. Wöhlera, polega na rozkładzie bezwodnego chlorku glinu potasem, układając obie te materye kolejnymi warstwami w tyglu platynowym ogrzanym ciepłem lampy. Sposób ten, zmieniony niedawno przez P. Deville i zastosowany przez niego na wielką skalę, pozwolił chemikowi temu zbadać najdokładniej własności tego ciekawego metalu. Sposób drugi, będący naśladowaniem sposobu otrzymania magnezu podanego przez P. Bunsena i polegający na działaniu stosu na chlorek podwójny sodu i glinu, pozwolił również P. Deville otrzymać ten metal w dosyć wielkiej ilości.

Opiszemy kolejno obadwa te sposoby dosyć szczegółowo dla lepszego ich zrozumienia.

§ 648. Chcąc otrzymać glin przy pomocy sodu, bierze się wielką szklaną rurę mającą około 4 centymetrów średnicy; w rurę tę kładzie się 200 do 300 gramów chlorku glinu odosobnionego dwiema warstwami amiantu i przez jeden z końców rury przepuszcza się wodor suchy i oczyszczony od powietrza. W tym strumieniu gazu ogrzewa się chlorek glinu zlekką dla odpędzenia kwasu chlorowodorowego i chlorków siarki i krzemu, które zawsze w sobie chlorek glinu zawiera. Następnie w rurę wstawia się czółenka porcelanowe o ile można największe, a w każdym z nich kilka gramów sodu wyciśniętego poprzednio pomiędzy dwoma arkuszami suchej bibuły. Skoro rura napełni się tlenem, sod się topi, ogrzewa chlorek glinu, który się ulatnia i w zetknięciu z metalem alkalicznym rozkłada z rozżarzeniem, które się stopniowo miarkuje aż do ustania. Działanie jest skończone, skoro wszystek sod znikł, a utworzony chlorek sodu nasycił się dostatecznie chlorkiem glinu.

Czółenka wyjmuje się z rury szklanój: wstawia się je w grubą rurę porcelanową opatrzoną przedłużalnikiem, przez którą przechodzi strumień suchego wodoru, a następnie ogrzewa do żywej czerwoności. Chlorek glinu, jako bardzo lotny, przepędza się bez rozkładu; zbiera się go w przedłużalniku; a po skończeniu roboty, w każdym czó-

łenku znajdujemy glin w postaci małych guzików; przemywa się je następnie wodą dla wydzielenia niewielkiej ilości soli i krzemu, które się kosztem naczynia utworzyły. Nakoniec dla połączenia wszystkich guzików w jeden, topi się chlorek glinu i sodu w tygielku porcelanowym, a skoro para kwasu chlorowodorowego znikła, wkłada się glin i ogrzewa aż do temperatury bliskiej punktu topliwości srebra; glin stopia się w jeden guzik, który stygnie. Topnik oddziela się przez zlanie, a skoro glin zupełnie jest zimny, przemywa się go wodą dla zabrania podwójnego chlorku, który do jego powierzchni przylega. Tym sposobem otrzymany glin jest bardzo czysty. W razie, jeżeli glin zawiera obce materye, P. Deville radzi dla pozbycia się ich, ogrzewać go z saletrą w temperaturze probierczego pieca.

§ 649. Chcąc otrzymać glin za pomocą stosu, postępuje się w sposób następujący:

Ogrzewa się w tygielku przy temperaturze około 200 stopni 2 części chlorku glinu i 1 część soli kuchennej suchej i sproszkowanej. Związek wkrótce z wydzieleniem ciepła następuje i otrzymujemy ciecz bardzo płynną. Ciecz tę podaje się działaniu stosu.

W tym celu bierze się tygielek porcelanowy pokostowany i umieszcza w tygielku glinianym; wszystko zamyka się pokrywką mającą podłużną szczelinę, przez którą przechodzi szeroka i gruba blaszka platynowa stanowiąca elektrod ujemny, a nadto w pokrywce tej znajduje się otwór szeroki, w który wsuwa się naczynie dziurkowane dochodzące prawie do dna tygla; w tém naczyniu umieszcza się walec węglowy stanowiący element elektrododatni. Naczynie to służy zarazem do zatrzymania odrywających się kawałków węgla, które inaczej mięszałyby się z utworzonym glinem.

Skoro przyrząd w ten sposób zestawiony zostanie, przepuszcza się prąd elektryczny z dwóch ogniw stosu Bunsena przez chlorek glinu i sodu, ciągle utrzymując go roztopionym. Tworzący się glin osiada na blaszce platynowej, a skoro takowa dostatecznie obciąży się osadem metalicznym



i solnym, wyjmuje się ją z tygla, osad zdejmuje a blaszkę na nowo w prąd wstawia.

Skoro ilość surowego metalu w ten sposób otrzymanego na blaszce platynowej jest dostateczna, wkłada się go w tygiel porcelanowy umieszczony w tyglu glinianym i poddaje stopieniu. Po ostudzeniu, ługuje się go wodą, która rozpuszcza sól kuchenną i otrzymuje proszek metaliczny, szary, który przez kilkakrotnie powtarzane topienie spływa się w guziki, używając jako topnika podwójnego chlorku glinu i sodu.

§ 650. Glin jest pięknie białym metalem, nieco niebieskawym w porównaniu ze srebrem. Jest on bardzo ciągły, nader kowalny, dający się wyciągać w bardzo cienkie druty i znacznie wytrzymały. Posiada on znakomitą dźwięczność, jaką w żadnym innym nie znajdujemy metalu i tylko w niektórych natrafiamy spiżach. Tarty w palcach wydziela bardzo lekką woń żelazistą. Przewodzi bardzo dobrze elektryczność, pod tym względem równa się srebru. Jest to metal bardzo topliwy; punkt jego topliwości jest pośredni pomiędzy cynkiem a srebrem.

Gęstość glinu równa się 2,56. Gęstość ta zwiększa się przez walcowanie do 2,67, co objaśnia różnicę własności metalu wedle tego, czy jest hartowany lub nie.

Tlen podobnie jak powietrze, w zwyczajnej temperaturze nie zdaje się nań działać; podobnież w temperaturze podwyższonej. Można go poddać najwyższej temperaturze możliwej w piecu kupellowym bez obawy utlenienia.

Woda nie wywiera żadnego na glin wpływu, ani w temperaturze zwyczajnej, ani w temperaturze wrzenia. Glin nie rozkłada jęj w ciemno-czerwonej temperaturze; ale w daleko wyższej rozkłada ją i pokrywa się na powierzchni lekką powłóczką glinki.

Kwas azotny słaby lub zgęszczony nie działa na glin w zwyczajnej temperaturze. W temperaturze wrzenia lekko nań działa. Toż samo i kwas siarczany.

Prawdziwy rozczynnik glinu jest kwas chlorowodorny, słaby lub zgęszczony. Rozpuszczenie jest szybkie i działa-

nie bardzo silne. Chlorowodor gazowy również nań działa i tworzy bardzo lotny chlorek glinu. Siarkowodor wcale na glin nie działa.

Glin w zetknięciu z bardzo rozcieńczonym roztworem potażu lub sody, wydziela wodor i tworzy glinkę. Alkalia jednowodne nań nie działają.

Glin podobnie jak żelazo, nie łączy się z rtęcią; przez stopienie zabiera zaledwie ślady ołowiu wydzielające się przez ostudzenie w niższej części metalicznego guzika. Z miedzią daje spiże lekkie bardzo twarde i kruche. Łączy się również z żelazem i srebrem.

Z węglem a szczególnie z krzemem tworzy związek, do stali podobny; połączenie to jest szare, ziarniste, kruche i mogące krystalizować.

Godne uwagi własności, któreśmy tu podali, pozwolą nam skorzystać z tego metalu w zastosowaniach, skoro go potrafimy otrzymywać w sposób rzeczywiście fabryczny.

GLINKA.  $R=51,34$  lub  $641,75$ .

§ 651. Glin z tlenem tworzy jedyny związek znany oddawna i nazwany *glinką*.

Tlenek ten, połączony w rozmaitych stosunkach z krzemionką, tworzy ważne produkta znane pod nazwą *glin*; wchodzi także do składu wielkiej liczby minerałów.

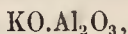
Wiele drogich kamieni używanych w jubilerstwie, a pomiędzy innymi *rubin* i *szafir*, nie są niczém inném, jak po prostu glinką, zabarwioną pewnymi tlenkami metalicznymi. Podobnie *horund*, jest glinką czystą, bezbarwną i krystaliczną, jak równie *szmirgiel*, którego zabarwienie pochodzi od tlenku żelaza. Wszystkie te materye, podobnie jak glinka wypalona, nie zmieniają się pod wpływem kwasów i alkaliów.

Glinkę otrzymać można albo bezwodną, albo w związku z wodą. Pod tą ostatnią postacią można ją łatwo przygo-

tować przez rozkład siarczanu glinki, czyli ałunu rozpuszczonego w wodzie, traktując go amoniakiem, a lepiej węglanem amonii; tworzy się wtedy galaretowaty osad, który jest wodną glinką. Ogrzewając ją do temperatury bliskiej czerwoności, pozbawiamy ją wody składowej i otrzymujemy glinkę bezwodną.

Można również otrzymać bezwodną glinkę rozkładając ciepłem siarczan glinki i amonii czyli ałun amoniakalny; w tyglu pozostaje wtedy materya biała, bardzo lekka, która jest bezwodną glinką. Wskazaliśmy wyżej w § 271 jak Ebelmen otrzymał glinkę w postaci krystalicznej.

Glinka wodna nierozpuszczalna jest w wodzie; w kwasach łatwo się rozpuszcza, jak również w roztworach potażu lub sody; w tym ostatnim razie, jeżeli płyn powolnie odparujemy, otrzymamy związek krystaliczny wzoru



który jest glinkanem potażu.

Rozpuszczalność glinki w amonii bardzo jest mała, wszelako nie można używać tego odczynnika do strącenia glinki przy jej oznaczeniu; w tym razie użyć potrzeba węglanu lub siarkowodanu amonii, które wcale nierozpuszczają glinki.

Glinka bezwodna i ogrzana do czerwoności jest nierozpuszczalna w kwasach i w potażu lub sodzie.

Wodna glinka łączy się z barwnikami pochodzenia organicznego i tworzy związki rozmaitych barw, używane w malarstwie pod nazwą *lakki*.

§ 651. Glinka nie topi się w najgwałtowniejszym hutniczym ogniu, topi się jednak pod tleno-wodorną dmuchawką. Ałun zmieszany z małą ilością chromianu potażu, podany téj ostatniej temperaturze, tworzy prawdziwe sztuczne rubiny, zbyt jednak drobne, aby je użyć można.

Glinka zmieszana z krzemionką, niewielką ilością tlenku żelaza i węglanu wapna, stanowi grunta *gliniaste*.

Mieszanka krzemionki i glinki z śladami tlenku żelaza stanowi zasadę glin wszelkich, które glince winny swą własność zarabiania się z wodą na ciasto.

Wzór glinki jest

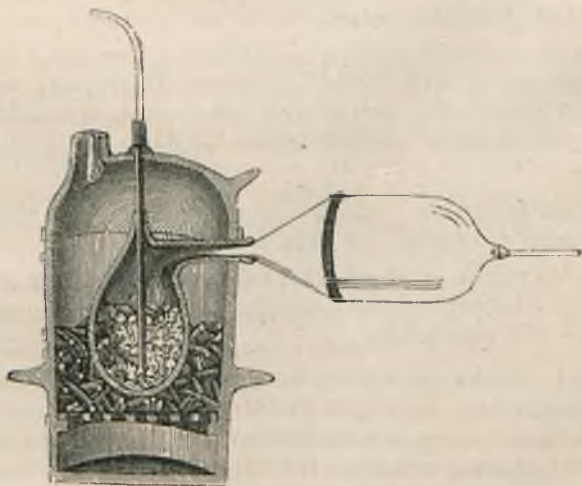


Wodan glinki spotykamy w przyrodzie; mineralogowie zowią go *gipsytem* i *diasporem*.

§ 652. *Chlorek glinu* otrzymuje się przepuszczając strumień suchego chloru przez mieszaninę glinki z węglem ogrzaną do czerwoności.

W tym celu bierze się glinę wypaloną i węgiel w delikatnym proszku, zarabia się je z olejem na gęste ciasto, które się w tyglu glinianym ogrzewa. Produkt, urobiony w małe kulki, wkłada się do retorty tubularnej (1) (fig. 163) ale nie polewaną wewnątrz. Skoro kolba ogrzała się do cie-

Fig. 163.



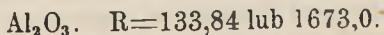
(1) Takich retort używał Ebelmen do otrzymania chlorku krzemnego.



mniej czerwoności, przepuszcza się przez nią szybko strumień chloru, który naprzód wypędza wodę z przyrządu, a następnie tworzy chlorek glinu. Zbiera się wtedy produkt powstający. Odbieralnikiem jest dzwon szklany, opatrzony lejem wchodzącym w szyję retorty i przylutowanym do dzwonu, albo połączonym z nim paskiem przyklejonego papieru. Ażeby rurka lejka nie zapchała się, potrzeba ażeby podczas roboty silnie ogrzana była, szyja więc retorty wychodząca z pieca nie powinna mieć, jak 5 lub 6 centymetrów długości. Za pomocą tego przyrządu, można otrzymać dosyć znaczne ilości chlorku glinu. Strumień tlenu węgla wychodzący z przyrządu potrzeba zapalić koniecznie, dla trujących tego gazu własności.

§ 653. Chlorek glinu przedstawia się pod postacią bezbarwnych łuszek krystalicznych, w pół przezroczystych, kiedy jest czysty, ale zwykle zabarwionych żółto-zielonawo od domieszki niewielkiej ilości chlorku żelaza. W powietrzu dymi, pochłania wilgoć i skrapla się. Rozpuszcza się w wodzie ze szmerem i wywiązaniem ciepła; ulatnia się w temperaturze nieco wyższej od 100 stopni.

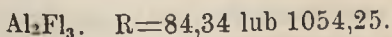
Wyraża się wzorem



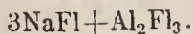
§ 654. *Bromek glinu* otrzymuje się podobnym sposobem. Jodku bezwodnego nie znamy.

*Fluorek glinu* otrzymuje się rozpuszczając glinkę w kwasie fluowodornym. Produkt paruje się do suchości i przepędza w strumieniu wodoru. Przedstawia się on pod postacią bezbarwnych igiełek.

Skład jego wyraża się wzorem



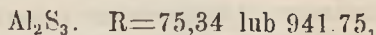
W przyrodzie mamy związek tego fluorku z fluorkiem sodu, znany pod nazwą *kryolitu*, wzoru



§ 655. Glin płonie w parze siarki i tworzy siarek, którego skład odpowiada składowi glinki. Otrzymuje się go jesz-

cze rozkładając w żywej czerwoności glinę parą siarku węglanego. Woda gwałtownie go rozkłada z wywiązaniem ciepła, glina się osadza a siarkowodor wydziela.

Wyraża się wzorem



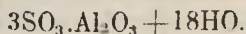
Ze wszystkich soli glinkowych najważniejszymi są: siarczan i krzemian.

SIARCZAN GLINKI.  $R=171,34$  lub  $2141,75$ .

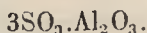
§ 656. Glinka galaretowata rozpuszcza się łatwo w kwasie siarczanym i tworzy sól bardzo rozpuszczalną, rozplývającą się, która bardzo trudno krystalizuje. Na wielką skalę sól tę otrzymuje się ogrzewając krzemian glinki znany pod nazwiskiem *kaolinu* ze stężonym kwasem siarczanym.

Sól ta jest biała, bardzo rozplývająca się, czerwieni lakmus i rozpuszcza się w mniejszej wadze wody od swęj wagi. Krystalizuje albo w cienkie blaszki, albo w krzaczki jedwabiste. Pod wpływem ciepła traci swoją wodę krystaliczną i rozsypuje się na proszek. Silne ciepło rozkłada ją całkowicie; pozostałością wtedy jest czysta glina.

W stanie krystalicznym, wzór siarczanu glinki jest



Wzór siarczanu bezwodnego

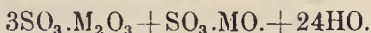


Przyroda przedstawia nam drugi gatunek siarczanu glinki, znany pod nazwiskiem *websterytu*. Jest to siarczan zasadowy, wyrażony wzorem

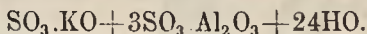


## A I. U N Y.

§ 657. Nazwą tą oznaczają się związki wyrażone ogólnym wzorem



Jeżeli mieszamy stężone roztwory siarczanu potażu i siarczanu glinki, i roztwór pałeczką mieszać będziemy, to wkrótce osiadają małe kryształki ośmiościenne, wzoru



Jest to alun potażowy.

Używając większych mass, można otrzymać duże kryształki, które się jednak płączą jedne z drugimi, jak to przedstawia fig. 164. Alun przedstawia się zwykle pod postacią ośmiościanów. Rozpuszczalniejszy jest na gorąco, niż na zimno. Poddany działaniu ciepła, topi się w swojej wodzie krystalicznej, a następnie wysycha na masę białą, gębczastą, przedstawiającą postać grzyba (fig. 165).

Tak wypalony alun nie zawiera więcej wody, bardzo jest jój chciwy; używa się czasami do kauteryzacyi.

W wysokićj temperaturze rozkłada się, a pozostałość jest glinkanem potażu. Ogrzewany z węglem, tworzy bardzo zapalny pyrofor.

§ 658. Alun otrzymać można.

1. Przez związek bezpośredni siarczanu glinki z siarczanem potażu, jak to powiedzieliśmy wyżej.

2) Przez wystawienie na działanie powietrza łupków gliniastych zawierających piryty żelazne. Przez pochłanianie atmosferycznego tlenu, tworzy się w nich współcześnie siarczan żelaza i siarczan glinki. Jeżeli materya zbyt jest zbita i uboga w palne pierwiastki, dodają do niej węgiel kamienny, drobnego drzewa lub gałęzi i robią wielkie stosy. W środek stosu zakłada się ogień i powolnie prowadzi

palenie. Popioły ługują się i poddają parowaniu. Siarczan żelaza krystalizuje pierwszy, siarczan zaś glinki, jako daleko rozpuszczalniejszy, pozostaje w ługu pokrystalicznym; potrzeba tylko pomieszać go z siarczanem potażu a otrzyma się ałun.

Fig. 164.

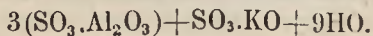


Fig. 165.

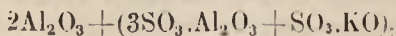


3. We Włoszech otrzymuje się ałun znany pod nazwą *alunu rzymskiego*, przez wypalenie minerału, znanego pod nazwą *alunitu*, czyli kamienia ałunowego.

Wzór jego jest:



Przez prażenie woda się ulatnia, 2 równoważniki glinki oddziela się i pozostaje mieszanina glinki i ałunu zwyczajnego.



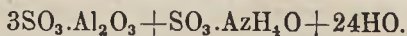


którą za pomocą wody rozdzielić można, gdyż ta ałun tylko rozpuści. Ałun ten zawiera zawsze niewielki nadmiar glinki i krystalizuje w sześciiany.

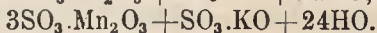
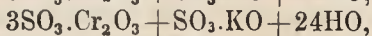
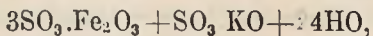
Dodając do ałunu stosowną ilość potażu, otrzymujemy osad, mający skład alunitu.

Inny ałun otrzymać można, zastępując siarczan potażu siarczanem amonii.

Wzór jego jest



Zastępując glinkę tlenkiem żelaza, tlenkiem chromu, tlenkiem manganu i t. p. otrzymujemy szereg związków, mających skład ałunu i wyrażanych wzorami



Ałun używa się przez farbiarzy dla utrwalenia na tkaninach barwników pochodzenia organicznego, rozpuszczalnych w wodzie. Skoro tkanina nasiąknięta ałunem zostanie zanurzona w kąpiel barwnikową, to następuje podwójny rozkład, w skutek którego tworzy się laka nierozpuszczalna, rozkładająca się jednorodnie na powierzchni tkaniny. Używa go się przy drukowaniu tkanin, klejeniu papieru, przejaśnieniu wód i t. p.

#### GLINY I WYROBY GARNCARSKIE.

659. Nazwę *glin* nadają rozmaitym związkom krzemionki z glinką.

Gliny te, jeżeli są czyste, posiadają następujące własności: Łatwo się zarabiają z wodą w gatunek bryli, która zamieniona w ciasto, jest w dotknięciu tłusta, daje się urabiać w palcach i zachowuje nadaną sobie postać. Materya więc ta posiada jedném słowem znaczną plastyczność. Cia-

sto to wysuszone, jest twarde; daleko twardszém się staje przez wypalenie do czerwoności i wtedy daje o stal ognia; ale już wtedy nie daje się urabiać na ciasto plastyczne z wodą.

Działanie ognia nietylko twardość nadaje glinom, ale i objętość ich zmniejsza; tracą one wtedy wszystką wodę, ale dopiero w ogniu gwałtownym.

Wypalona, lub tylko wysuszona glina, silnie do języka przylega, co stąd pochodzi, że glina w massie swojej przedstawia mnóstwo włoskowatych kanałków, które pochłaniając wodę wilgociącą język, tworzą prawdziwą próżnię i zrządzają silniejsze lub słabsze przylgnięcie pomiędzy językiem a przedmiotem.

Gliny prócz krzemionki i glinki, zawierają często jeszcze tlenek żelaza i manganu, potaż, sodę lub wapno; wtedy w wysokiej temperaturze topią się.

Wiele odmian gliny odróżniają. *Kolliryt*, *kaolin* i *glina plastyczna* prawie wyłącznie składają się z glinki i krzemionki; są one nietopliwe.

*Glina foluszowa* i *margiel* zawierają pewną ilość tlenków metalicznych i mogą się topić w wysokiej temperaturze.

Wedle przyrody materyj, jakie zawierają, gliny te służyć mogą do wyrabiania cegły, zwyczajnych wyrobów garncarskich, fajansu i porcelany.

§ 660. Z powodu znacznej swój plastyczności i twardnienia przez wypalenie, glina stanowi zasadę wszelkich wyrobów garncarskich; ale obok dwóch tych tak cennych własności, stają dwie inne przeszkadzające jój użyciu na wyrób przedmiotów codziennego użycia w sztukach lub gospodarstwie domowém. Pierwszą jest mniej lub więcej znaczna kurczliwość, jakiej ulega w czasie wypalania, która psuje kształt naczyń z gliny wyrobionych; drugą jest jój dziurkowatość, która pozwalałaby przeciekać płynom przez ściany naczyń. Pierwszą niedogodność usuwa się przez dodanie do gliny materyi zwanój *cementem*, która zmniejszając jój

plastyczność, zmniejsza zarazem i kurczliwość; drugiej zaś zaradza się przez pokrycie naczyń powłoką szklaną, istotnym pokostem, robiącym ją całkowicie nieprzeziąkliwą.

Każdy więc wyrób garncarski wymaga użycia gliny i materii odtłuszczającej, które mieszaniną swą, tworzą ciasto, z którego przedmiot się wyrabia, oraz pokostu czyli polewy, robiącej glinę nieprzenikliwą, powierzchnię jej gładszą i dla oka przyjemniejszą.

§ 661. Wyroby garncarskie podzielić można na dwie wielkie klasy. Pierwsza zawiera te wyroby, których ciasto w czasie wypalania rozmiękzać się zaczyna, staje się zbitym i dla płynów nieprzepuszczalnym: takimi są rozmaite gatunki porcelany. Do drugiej klasy należą wszystkie wyroby, których masa po wypaleniu gębczastą pozostaje; takimi są fajanse i zwyczajne wyroby, znane popolicie pod nazwą *glinianych*.

Z materiałów których się używa do składu ciasta garncarskiego i które elementa jego stanowią, jedne, największą część materiałów tych stanowiące, sąbrane z przyrody, inne są produktami sztucznymi. Dadzą się one podzielić na dwie wielkie klasy, mianowicie na materiały plastyczne i nieplastyczne; obadwa te bowiem rodzaje produktów, według uwagi poprzedzającej, mają swoje zastosowanie w fabrykacji.

*Materiałami plastycznymi* najpowszechniej używanymi są:

Gliny plastyczne, marglowe, kaoliny, margle wapienne i łowate, talki gliniaste.

Materiałami antyplastycznymi albo odtłuszczającymi najpospoliciej używanymi są:

Kwarc, piasek, krzemień, spat palny, pegmatyt, cement, popioły z węgla kamiennych, kręda, gips i fosforan wapna.

Wyliczone tu materiały przychodząc do fabryki, nie znajdują się zwykle w tym stanie, w jakim ich garncarz wymaga. Jedne z nich, jakkolwiek dosyć rozdrobnione, wymagają przemycia, mającego na celu zabranie pewnych nieczy-

stości, któreby szkodliwie na wyrób ciasta działać mogły: inne są za grube i nie dadzą się użyć bez poprzedniego rozdrobnienia. Rozdrobnienie więc i przemywanie materiałów zwykle są pierwszymi robotami garncarskimi; na niektóre tylko bardzo pospolite wyroby można używać materiałów w stanie przyrodzonym.

Przemywanie jest robotą, jakiej się poddają bądź materje plastyczne, bądź materje odtłuszczające, skoro nie są jednorodnymi z powodu pomieszania materj kamienistych i ziemistych różnej wielkości i gęstości.

Przemywanie składa się z dwóch czynności, z rozlania wodą i odstania.

Dla łatwego rozlania wodą materj ziemnych, należy, skoro już są należycie rozdrobnione, wysuszyć je, aby woda następnie mogła przeniknąć wszystkie ich części i następnie zwilżyć. Najlepiej rzucać do wody po trochu materję poprzednio grubo sproszkowaną; odwrotnego postępowania wystrzegać się należy, mianowicie jeżeli materja bardzo jest plastyczną, wtedy bowiem potworzyłyby się wielkie bryły, które prawie niepodobna rozdzielić.

Odstanie odbywa się pospolicie w zbiornikach. W tym celu, używa się albo dołów wykopanych w ziemi i wyłożonych deskami, albo kadzi i beczek ustawionych na ligarach. Ostatni ten sposób pozwala na urządzenie rozmaitych poziomów niezbędnych do taniego spuszczenia wody z jednego zbiornika do drugiego. Jeżeli urządzenie fabryki nie pozwala na sprowadzenie wody źródłowej lub rzecznej wprost do kadzi, wtedy się ją pompuje.

Materje odtłuszczające nigdy nie znajdują się pod postacią proszków dosyć miałkich, mogących się wprost użyć do ciasta garncarskiego.

Materje te zwykle poddają się uprzedniemu wypaleniu, które niesprowadzając wyraźnej zmiany w ich składzie, ułatwia bardzo następne ich rozdrobnienie. To ostatnie rozpada się znowu na oddzielne roboty a mianowicie: *rozbijanie*, *tluczenie* i właściwe *rozdrobnienie* albo *porfryzacyą*.



Przed rozdrobnieniem zwykle poddaje się wypaleni: kwarc, krzemień, spat polny, pegmatyt: przez to rozdrobnienie ich bardzo się ułatwia.

Skoro potrzebne materiały zostały przemyte i rozdrobnione, albo tylko rozdrobnione w razie grubych wyrobów, przystępuje się do oznaczenia ich ilości a to dla wyznaczenia składu ciasta.

Oznaczenie to odbywa się albo na wagę, albo na objętość: przy wyrobach zwyczajnych, mniej starannie się to odbywa, ale przy wyrobach delikatniejszych zwraca się na oznaczenie powyższe wielką uwagę.

Mieszanka materiałów we właściwej użytych ilości dla otrzymania ciasta, jest albo płynna, albo pod postacią ciastowatą.

Skoro ciasto przeszedłszy przez szereg robót, które za długo byłoby tu opisywać, nabyło stosownej gęstości, ugniata się, przerabia i poddaje działaniom, mającym na celu nadanie mu jak największej jednorodności, a to dla uniknięcia następnego pokrzywienia, spękania, zdziurawienia naczyń.

§ 662. Zasadą porcelany jest kaolin, krzemian glinki pochodzący z rozkładu skał feldspatowych i granitów bardzo w spat polny bogatych. Spat polny jest podwójnym krzemianem glinki i potażu, który rozkruszając się pod wpływem powietrza i wody, rozdziela się na krzemian alkaliczny i krzemian ziemny; wody rozpuszczają krzemian potażu, który dostarcza roślinom niezbędnego do ich rozwoju potażu, a krzemian glinki na miejscu pozostały stanowi kaolin.

Dla zużytkowania kaolinu tego, potrzeba go naprzód jak najdelikatniej rozdrobnić, co odbywa się za pomocą młynków i wypławiania. W tym celu, proszek przez rozdrobnienie otrzymywany kłóci się z wodą w kadziach; cząstki grubsze opadają na dno a najdrobniejsze pozostają w zawieszeniu i tworzą z wodą jasne mleko. Mleko to zlewa się do kadzi następnych, w których znowu grubsze ziarenka opadają, a następnie do trzecich kadzi, w których spokojnie się

je zostawia. Skoro woda zupełnie się wyklaruje, spuszcza się ją z wierzchu, a osiadły mułek, wyścielający dno kadzi, suszy.

Jeżeli kaolin zawiera piasek kwarcowy, dosyć jest tylko zmieszać go ze spatem polnym, a otrzymamy glinę porcelanową. Jeżeli zaś nie zawiera piasku, to trzeba stosowną ilość tego ostatniego dodać, jak również i węglanu wapna.

W Sévres, używają następujących ilości:

	Ciasto na wyroby.	Ciasto na rzeźby.
Kaolinu przemytego	64,0,	62,0.
Krédy z Bougival . . . .	6,0.	4,0.
Piasku z Aumont . . . .	20,0.	17,0.
Piasku feldspatowego . .	10,0.	„
Spatu polnego kwarcowego	„	17,0.
	<hr/> 100,0.	<hr/> 100,0.

Materye na ciasto przeznaczone najdokładniej się mierzają, a następnie zarabiają do gęstości potrzebnej do dalszych robót. Skoro ciasto nabyło stosownej gęstości, ucieira się je długo dla zrobienia masy jak najjednorodniejszą. Robota ta odbywa się zwykle w wielkich kadziach; deptają ciasto zwykle gołymi nogami, co się *deptaniem* zowie. Do tego samego rezultatu dochodzi się ubijając ciasto urobione poprzednio w gałki; tym sposobem, podobnie jak przy deptaniu, wyciska się z masy najdrobniejsze pęcherzyki powietrza, któreby wewnątrz pozostać mogły i popsułyby wyrobione przedmioty.

Długi ten szereg robót kończy się nakoniec tak zwaném *gniciem*; jest to rodzaj fermentacyi, której się ciasto poddaje, dla zniszczenia materyi organicznej, znajdującej się we wszystkich glinach. Materya organiczna rozkładając się, wciąga do rozkładu i siarczany, które tym sposobem zamieniają się na siarki. Siarki te z kolei niszczą się przez kwas węglany z powietrza z wydzieleniem siarkowodoru, co tłómaczy woń nieprzyjemną, jaką podobne ciasta wycie-wają.

Trudno należycie wyjaśnić, dla czego ciasta garncarskie ulepszają się przez gnicie i odleżenie. Badania tego rodzaju znakomite przedstawiają trudności z tego względu, że wymagają czasu, na którym fabrykantom zbywa. P. Salvétat podał następujące tłumaczenie, które dotąd jest czystą hipotezą.

Przypuszcza on, że rozkładowi siarczanu wapna przez materve organiczne towarzyszy zawsze materia śluzowa szczególnej przyrody, która może nadawać ciastom ową większą plastyczność, jaka się spostrzegać daje w ciastach poddanych gniciu.

Co się tycze ulepszenia przez odleżenie, PP. Ebelmen i Salvétat sądzą, że długi pobyt ciast pod wodą może spowodować rozkład pewnej części materiału feldspatowego, jaki w sobie zawierają. Ta zmiana spatu polnego, której niezbędnie towarzyszy rozpuszczenie pewnej ilości potażu, musi dostarczyć nową ilość elementu plastycznego.

§ 663. Skoro ciasto stało się należycie jednorodnym. przystępuje się do *modelowania*, to jest roboty, mającej na celu nadanie wyrobom postaci pożądanej w sztukach lub gospodarstwie domowém.

Wykonywa się to trzema różnemi sposobami, a mianowicie:

- 1) Przez robotę ręczną i toczenie;
- 2) Przez wytłaczanie;
- 3) Przez odlewanie.

Robota ręczna odbywa się zwykle przy przedmiotach, nie wymagających wielkiej foremności. Sposobu tego używają dla otrzymania mnóstwa wyrobów garncarskich tak dużych, że na właściwej tokarni wytoczyć ich nie można.

Wielkie gliniane banie robią się z kiszek ciasta nakładanych jedna na drugą i łączonych ręką i palcami. Takim sposobem wyrabiają się i owe figury ozdobne, które dawniej na piecach stawiano.

Robota ręczna w ogóle używa się tylko w garncarstwie na niższym rozwoju będącém.

Przy toczeniu robotnik używa przyrządu, składającego się z osi pionowej zakończonej z obu stron krążkami poziomymi. Na krążku górnym kładzie masę do modelowania przeznaczoną, następnie nogą nadaje dolnemu krążkowi ruch obrotowy stosownie szybki. Masę modeluje palcami nadając jej żadaną przybliżoną postać. Pierwsza ta robota nie nadaje nigdy przedmiotowi doskonałej postaci, tak aby go natychmiast poddać można wypaleniu. Przystępuje się więc do drugiej roboty, zwanéj *toczeniem*. W tym drugim okresie roboty, garncarz ostatecznie wykończy przedmiot przy pomocy ostrego dłótka, podobnie jak tokarz na drzewie; tym sposobem nadaje przedmiotowi delikatne zarysy i stosowną grubość.

Przy wyciskaniu, używa się form zrobionych z materji wsysającej, z gipsu naprzykład, który odbiera ciastu nadmiar wody, nadając mu postać przybliżoną; skoro przedmiot przez wystawienie na powietrze przesechł do pewnego stopnia, wykończy się go na tokarni jak poprzednio.

Od kilku nakoniec lat używa się sposobu oddawna wyłączenie tylko stosowanego do wyrabiania rurek porcelanowych i zwanego *odlewaniem*. Sposób ten polega na nalaniu w gębczastą formę, gipsową naprzykład, roztworu mniej lub więcej rzadkiego masy garncarskiej i pozostawieniu jej przez czas pewien. Forma pochłania wodę, a ciasto czepia się ścian, tworząc tém grubszą warstwę, im pobyt masy w formie był dłuższy. Jeżeli warstwa nie nabyła odrazu stosownej grubości, to naléwa się nowe ilości płynnej masy. Warstwa pierwsza działając teraz jako materja wsysająca, zwiększa się drugą doskonale do niej przylegającą. Tym sposobem wciąż się postępuje, dopóki ściany przedmiotu nie nabędą dostatecznej grubości.

§ 664. Wyroby porcelanowe rozmaitemi sposobami otrzymane, po wystawieniu na powietrze, poddają się pierwszemu wypaleniu, zwanemu *opaleniem* (*dégourdi*), którego celem jest suszenie wyrobów przez czas stosowny i nadanie im pewnej zwięzłości. Po téj robocie, materja wyrobów przed-



stawia już pewną twardość, ale jest jeszcze gębczasta i w téj postaci, wyjąwszy szczególnych wypadków, nie dałaby się jeszcze zastosować do zwykłego użycia. Potrzeba więc powierzchnią jéj pokryć pewną powłoką, zwaną *polewą*.

Polewata, dla porcelany tak zwanéj twardéj, jest szkłem potażowém bardzo w krzemionkę bogatém, a więc bardzo trwałem; robi się ona z *pegmatytu*, mieszaniny rodziméj spatu polnego z kwarcem. Ponieważ materya ta topi się w temperaturze nieco niższéj od temperatury wymaganéj przy wypalaniu porcelany, przeto szkło to stapia się i jednostajnie rozplywa po powierzchni wyrobu. Powłoka ta powinna nadto przedstawiać rozpuszczalność prawie taką samą, jak pokrywana nią masa, inaczej pękałaby i tworzyła *potrząskania*.

Dla porcelan miękkih i fajansów, powłoka daje się ze szkła ołowianego, z gatunku kryształu; ponieważ szkło to daleko jest topliwsze od poprzedniego, przeto robota mniej wymaga materyału opałowego, ale za to polewa taka daleko mniej jest trwałą.

Jeżeli masa jest barwna, jak to ma miejsce przy pospolitych fajansach, dodaje się do polewy nieco kwasu cynnego i otrzymuje tym sposobem szkło nieprzezroczyste, prawdziwą emalię.

Co się tycze właściwych wyrobów glinianych, jakimi są *cegły, dachówki, tafle do posadzek, tygielki, doniczki do kwiatów, rury, formy cukrowe*, do tych nie używa się żadnéj polewy. Wyroby te mają budowę mięką, często różnorodną; masa na nie składa się w ogóle z gliny mniej lub więcej grubéj, piaskiem odtłuszczonej.

§ 665. Jakiejkolwiek przyrody będzie polewa, zawsze się ją daje przez zanurzenie. W tym celu, szkło feldspatowe lub ołowiane proszkuje się najmieléj, następnie oczyszcza przez odplawienie. Tym sposobem rozdrobniona masa rozmąca się w wodzie zmieszanej z octem, taka bowiem mieszanina dłużej utrzymuje w zawieszeniu materyę stałą, niż czysta woda. Robotnik szybko zanurza przedmiot w téj mieszani-

nie i natychmiast prawie wyjmuje; ponieważ przedmiot bardzo jest gębczasty, więc wodę szybko pochłania, a materya stała pozostaje na powierzchni. Tym bardzo prostym sposobem można na powierzchni przedmiotu otrzymać powłokę danej grubości, bo to zależy od długości zanurzenia i ilości materyi stałej zawieszonój w wodzie. Jeżeli przedmiot ma mieć następnie ozdoby i potrzeba na nim zostawić dla tego nietknięte miejsca, należy je przed zanurzeniem pokryć nieprzeziąkliwą materyą; jeżeli prócz tego chcemy, aby niektóre miejsca przedmiotu miały mniejszą grubość, dosyć je umoczyć poprzednio. W tym razie, jeżeli przedmioty muszą być wypalone przed polewaniem, to polewę nakłada się albo pędzlem, albo oblaniem, sposób bowiem poprzedni w tym razie zastosować się nie daje, bo przez wypalenie przedmiot utracił swoją dziurkowatość, a zatem i siłę wsysania.

Fig. 166.



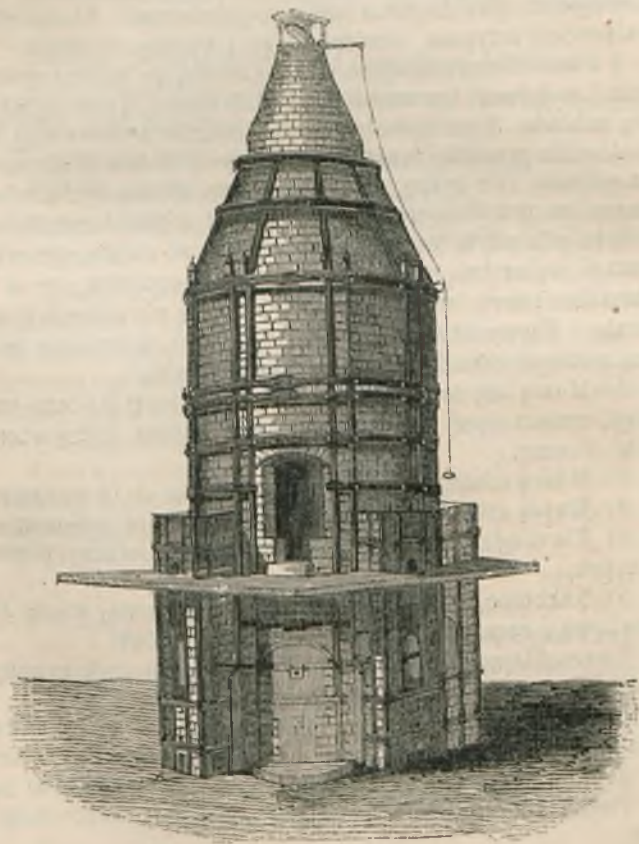
Tym sposobem przygotowane przedmioty wstawiają się (fig. 166) w walce z wypalonój gliny z obu końców otwarte i wstawiają się w piec, w którym ma się odbyć wypalenie (fig 167. Tab. VI).

Umieszczenie w piecu wymaga wielkiej staranności ze strony robotnika. Powinien on ustawić jak najwięcej przedmiotów w piecu, bez zatkania otworów, ażeby płomień mógł się wszędzie stosownie rozdzielać.

Piece w których się to wypalenie odbywa składają się zwykle z dwóch a czasami z trzech pięter (fig. 168). W najwyższem piętrze E (fig. 169. Tab. VI), gdzie temperatura jest najniższa, przedmioty się opalają; w piętrze lub piętrach niższych E' i E'', przedmioty poddane są silnemu ognio- wi. Piece te są walcami pionowemi; materyał opałowyy przeznaczony do wypalenia, nie kładzie się jak w piecach zwy- czajnych, na ruszcie urządzonej w niższej części: ognisko

jest zewnątrz pieca; ognisk takich w około jest kilka AA.. (fig. 169, 170 i 171. Tab. VI). Skoro piec jest napelniiony,

Fig. 168.



na ruszcie każdego ogniska kładzie się rozżarzony węgiel a na nim bardzo suche drzewo w drobnych szczapach i popielnik się zamyka. Tym sposobem, ciąg powietrza od-

bywa się przez sam piec, który niejako kominem się staje; powietrze zewnętrzne przypływa ciągle przez górny otwór ogniska, a płomień do pieca wchodzi.

Po ukończonem wypaleniu, ogniska się zamykają dla niedopuszczenia do pieca zimnego powietrza. Skoro piec całkowicie ostygnie, otwiera się go i wyroby wyjmuje.

§ 666. Wykwintniejsze wyroby zdobią się jeszcze rysunkami, ozdobami barwnymi lub metalicznymi, które pędzlem się nakłada. Tym sposobem na porcelanie wykonywają się malowidła wysokiej wartości zupełnie podobne do obrazów na płótnie. Tu tylko, ponieważ barwy muszą być utwierdzone na przedmiocie przez wypalenie, a tlenki metaliczne w tym celu użyte mogą ulegać zmianie od ciepła, ten więc rodzaj malarstwa różni się od zwyczajnego tém, że w ostatniem barwy w zastosowaniu swoim nie zmieniają się wcale. Barwy używane do malowania na porcelanie muszą zadosyć czynić następującym warunkom:

- 1) Muszą się topić w temperaturze niższej od temperatury, zmieniającej ich istotę, a więc odcień, który otrzymać chcemy;
- 2) Muszą silnie po wypaleniu przylegać do porcelany;
- 3) Muszą zachowywać postać szklistą po téj robocie;
- 4) Nie ulegać zmianie pod wpływem działaczy powietrznych;
- 5) Nakoniec, posiadać rozszerzalność mniej więcej jednakową z rozszerzalnością porcelany i polewy.

Te zeszkalające się materye dzielą się na dwie grupy, *barwy na wielki ogień* i *barwy musflowe*.

Barwy na wielki ogień mogą być dawane pod polewą, lub mieszane z polewą, mogą być natychmiast wypalane w wielkim ogniu pieców porcelanowych. Barwami temi są:

Tlenek kobaltu,  $\text{CoO}$ , barwiący na piękny niebieski kolor.

Tlennik chromu,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , zielony.

Tlennik żelaza i manganu, brunatny.

Tlenek tytanu, żółty.

Tlenek uranu, czarny.



Barwy muflowe przeciwnie używają się tylko na porcelany polewane. Są to szkła prawdziwe, które pędzlem się nakłada.

Niebieskie barwy otrzymuje się zawsze tlenkiem kobaltu.

Zielone, tlenkiem miedzi i tlenkiem chromu.

Żółte, tlenkiem uranu, chromianem ołowiu, tlenkiem żelaza i antymonianem potażu.

Czerwone, tlenkiem miedzi i tlenkiem żelaza.

Fioletowe i różowe, purpurą Kassjusza.

Czarne tlenkiem uranu lub mieszaninami tlenku kobaltu i manganu.

Przedmiot, na którego powierzchnię barwę nałożono, wstawia się w walcową formę, którą zowią *muflą* i ogrzewa do czerwoności. Za pomocą tabliczek porcelanowych pokrytych barwnikiem użytym i wyjmowanych od czasu do czasu, śledzi się bieg ognia, a więc dodanie lub ujęcie materiału opałowego.

Przy wyrobach pospolitych, jak na przykład fajansowych, rysunki drukują się sposobami podobnymi do używanych w rytownictwie.

#### CHARAKTERY WYBITNE SOLI GLINKOWYCH.

§ 667. Sole glinkowe są bezbarwne, z wyjątkiem chromianu, smak ich jest ściągający.

Roztwory ich dają:

Z potażem lub sodą osad rozpuszczalny w nadmiarze alkali.

Z amoniakiem osad prawie całkowicie nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika.

Węglany alkaliczne dają podobnyż osad; w tym razie następuje wydzielenie kwasu węglanego.

Z siarczanem potażu lub amonii otrzymuje się kryształy ałunu, które się szybko tworzą jeżeli płyny są stężone.

Kwas siarkowodorny nie daje żadnego osadu w roztworze soli glinkowych. Siarkowodan amonii daje w nich osad glinki galaretowatęj z wydzieleniem siarkowodoru.

Pod dmuchawką glinka i sole jej zwilżone kilkoma kroplami azotanu kobaltu dają perlę pięknie niebieską.

§ 668. Glin, nad którym tu zastanawialiśmy się obszernie, stanowi przejście od metalów alkalicznych i ziemnych, które w czystym stanie nie mogą mieć zastosowania z powodu zbyt wielkiej zmienności, do metalów właściwych, które następnie zbadamy.

Otrzymywanie metalów, o których dotąd mówiliśmy, wymaga albo udziału fizycznych działaczy mniej lub więcej kosztownych, jakimi są np. elektryczność, albo użycia materij, których cena jest w ogóle wysoka. Nadto niepodobna, przynajmniej dotychczas, otrzymywać ich przy pomocy owych wielkich przyrządów, używanych w przemyśle, a więc niepodobna je mieć w takiej ilości, żeby można z nich użytkować. Przeciwnie zaś metale o których teraz mówić będziemy, jakkolwiek po większej części nie znajdują się w stanie wolnym, różnią się tём od poprzedzających, jak się przekonamy, że mogą być ze swych związków otrzymane za pomocą prostych sposobów, dających się zastosować na wielką skalę. Zaczniemy tu naumyślnie od manganu, żelaza i chromu, które przedstawiają wiele podobieństwa z metalem, o którym dopiero mówiliśmy.

## **MANGAN.** R=27,6 lub 343,75.

§ 669. Metal ten, przewidziany w 1774 przez Scheelego w niektórych minerałach manganowych, wkrótce potem otrzymał Gahn, rozkładając tlenek manganu węglem. I dziś jeszcze tym sposobem go się otrzymuje.

W tym celu, węglan manganu otrzymany przez podwójny rozkład wypala się silnie, a otrzymany tym sposobem tlenek miesza się z  $\frac{1}{10}$  bardzo dobrego proszku węgla i z  $\frac{1}{10}$  borksu. Mieszanie tę kładzie się do ogniotrwałego tygla, którego wewnętrzne ściany pokryte są grubą warstwą węgla i poddaje przynajmniej przez półtorej godziny najwyższej temperaturze, jaką otrzymać można w dobrym kuźniczym piecu. Tym sposobem otrzymuje się mały guzik manganu zawierający w związku węgiel i krzem, co go nader kwaśnym robi. Oczyszczyć go można nowym wypaleniem w bardzo wysokiej temperaturze z węglanem manganu w tyglu porcelanowym wstawionym w tygiel heski, a wtedy węgiel i krzem palą się tlenem tlenu. W stanie zupełnej czystości otrzymać go można przez rozkład bezwodnego chlorku manganu sodem w temperaturze czerwonej.

§ 670. Mangan posiada szarą barwę, wewnętrzna budowa jego podobna jest do niektórych surowców. W wilgotnym powietrzu wydaje woń szpetną podobną do woni, jaką wydaje surowiec rozpuszczony w kwasie; jest cokolwiek mniej twardy jak surowiec; łatwiej daje się wiaść pilnikiem. Jest bardzo kruchy i łatwo daje się utrzeć na bardzo drobny proszek. Punkt jego topliwości jest przynajmniej tak wysoki, jak żelaza, gęstość jego 8,013.

Mangan utlenia się w wilgotnym powietrzu i rozkłada wodę w 100 stopniach. Dla przechowania, należy go umieszczać we fiaszkach napelnionych naftą, albo w rurce nad lampą zatopioną

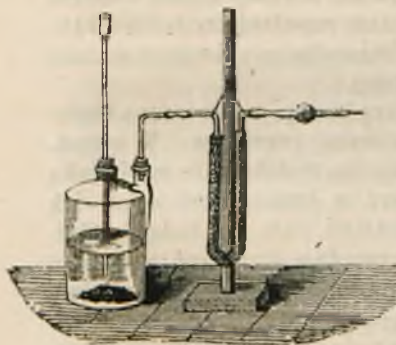
Mangan tworzy sześć oznaczonych związków z tlenem; przejrzymy je tu kolejno.

#### TLENEK MANGANU. $R=35,5$ lub $443,75$ .

§ 671. Tlenek manganu otrzymuje się wypalając chlorek manganu z węglanem sody i lugując następnie masę wodą; w osadzie pozostaje tlenek manganu.

Można go jeszcze otrzymać rozkładając wodorem dwutlenek manganu albo węglan tegoż metalu. Przyrząd do tego używany składa się z dwuszyjowej flaszki, do której wprowadzają się materye potrzebne do otrzymania wodoru i z rury wydętej w jednym miejscu w bańkę, w której umieszcza się materya do rozłożenia. Dwie te części połączone są z sobą, jak to wskazuje fig. 172, rurą w U zgiętą i zawierającą materyę suszącą, jak np. pumeks zmoczony kwasem siarczanym, lub kawałki chlorku wapnia. Skoro rozkład całkowicie nastąpi, zatapia się nad lampą bańka zawierająca tlenek, który w tym stanie

Fig. 172.



można przechowywać nieograniczenie. Tym sposobem przygotowany tlenek przedstawia się pod postacią bardzo delikatnego proszku jasnozielonego, utleniającego się bardzo łatwo w powietrzu, jeżeli temperatura nie jest zbyt wysoka. Jeżeli przeciwnie powyższe działanie odbywa się przy bardzo wysokiej temperaturze, w rurze porcelanowej ogrzanej do czerwoności,

to tworzący się tlenek skupia się i w powietrzu bez pochłaniania tlenu pozostawać może. Otrzymany tym lub owym sposobem, tlenek manganu ma piękną zieloną barwę, rozpuszcza się łatwo w kwasach, z którymi tworzy sole krystaliczne w ogóle. Jest to bardzo silna zasada, podobna do magnezyi, z którą jest jednokształtny. Jeżeli do roztworu czystej soli tlenku manganu dolejemy potażu gryzącego, to otrzymujemy osad biały, który jest wodaniem tlenku manganu; wodan ten pochłania bardzo szybko tlen z powietrza i przechodzi w brunatny wodan tleniku.

Tlenek manganu ma wzór





## TLENNIK MANGANU. R=79 lub 987,5.

§ 672. Tlenik manganu napotykamy w państwie kopalnym albo krystaliczny w postaci cienkich promieni lub ośmiościanów, albo w błyszczących kawałkach, twardych, jak krzemień. Znajduje się on w stanie bezwodnym i wodnym.

Otrzymuje się przez rozkład azotanu manganu w łagodnym cieple. Wydzielają się przy tym dymy czerwone, a tlenik w postaci ciemnobrunatnego proszku pozostaje. Wodan tleniku bardzo podobny jest barwą do nadtlenniku z którym często pomieszany bywa; sposób rozróżnienia mieszaniny polega na jej mialkiem sproszkowaniu: nadtlennik pozostaje czarnym, wodan zaś tleniku w zetknięciu z powietrzem przybiera barwę brunatną.

Skład tlenku tego wyraża się wzorem.



## DWUTLENEK MANGANU. R=43,5 lub 543,75.

§ 673. Dwutlenek manganu, znany powszechniej pod nazwą *braunsteinu*, istnieje w przyrodzie krystaliczny w postaci długich słupów, ciemno-szaréj barwy, z blaskiem metalicznym.

Wodan dwutlenku otrzymuje się rozrabiając w wodzie węglan manganu, przepuszczając przez niego strumień chloru i przemywając czarny utworzony osad. Otrzymuje się go także rozkładając manganian potażu wodą gorącą.

Dwutlenek manganu ogrzany do czerwoności, rozkłada się, wydziela tlen i daje proszkowaty osad brunatno-czer-

wonawy. Jest to związek tlenku manganu z tlenkiem, który nazwano *tlenkiem czerwonym manganu*, nim rozbiór wykrył jego przyrodę. Tlenek ten  $Mn_3O_4$  może być w rzeczy samej uważany za związek jednego równoważnika tlenku i jednego równoważnika tleniku. Wzór jego napisać można w następujący sposób:



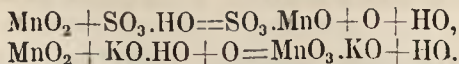
Jeżeli związek ten traktujemy słabym kwasem azotnym, to tlenek się rozpuszcza, a tlenik pozostaje w osadzie.

Dwutlenek manganu używa się dla przygotowania chloru i tlenu.

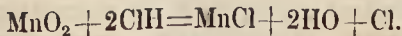
Skład jego wyraża się wzorem



§ 674. Dwutlenek manganu należy do tej szczególniej klasy związków, któreśmy nazwali *tlenkami szczególnemi*, to jest że się nie zachowuje ani jak kwas, ani jak zasada. — Jeżeli zabierzemy mu 1 równoważnik tlenu, to zamienimy go na silną zasadę; jeżeli zaś przeciwnie dodamy mu 1 równoważnik tlenu, to go zamienimy w kwas istotny: co następujące wyrażają równania:



Traktowany kwasem solnym, związek ten nie daje odpowiedniego chlorku, a zatem chlor wydziela. W rzeczy samej,



Z własności tej skorzystaliśmy w § 207 dla otrzymania chloru. W tym celu również w sztukach się go używa, jak niemniej dla otrzymywania podchloronów używanych do bielenia tkanin bawełnianych, konopnych i lnianych. Ponieważ zaś tlenek manganu znajdujący się w przyrodzie, może

zawierać obce materye niedostarczające chloru działaniem kwasu solnego; ztąd wynika, że dwie próbki rodzimego tlenku mogą wydać bardzo różne ilości chloru, a więc bardzo różną pod tym względem wartość przedstawiać będą. Ważną więc jest rzeczą dla kupca ocenienie ściśle ilości tleniku czystego, zawartego w danym braunsteinie.

§ 675. Gay-Lussac'owi winniśmy sposób opierający się na ocenieniu ilości chloru, jaką dać może dany braunstein. Doświadczenie i rachunki równoważników dowodzą, że 3<sup>gr</sup>,98 zupełnie czystego dwutlenku manganu, traktowane nadmiarem kwasu solnego, wydzielają 1 kwartę czystego i suchego chloru przy temperaturze 0 stopni i pod ciśnieniem 0<sup>m</sup>,760; jeżeli więc poddany podobnemuż działaniu braunstein dostarcza tylko  $\frac{3}{4}$  kwarty chloru, to należy wnioskować, że zawiera tylko 75 procentów czystego dwutlenku. A zatem, ażeby z niego otrzymać tę samą ilość chloru, jakiejby dostarczył 1 kilogram czystego dwutlenku, potrzeba go użyć  $\frac{100}{75} = 1,33$  kil.

Ilość wydzielonego chloru ocenić można dwoma sposobami. Pierwszy polega na wsypaniu do małej kolbki (fig. 173) 3<sup>gr</sup>,98 danego braunszteinu i oblaniu go 25 do 30 centymetrami sześciennemi handlowego kwasu solnego, poczem kolbkę zatyka się korkiem z rurką zakrzywioną pod kątem około 45 stopni, której wolne ramię powinno mieć około

Fig. 173.



0<sup>m</sup>,60 długości. Ramię to wstawia się w szyję bani półkwartowej zawierającej bardzo rozcieńczony roztwór potażu gryzącego i kolbę stopniowo ogrzewa; w miarę jak chlor się wydziela, roztwór alkaliczny go pochłania. Skoro wydzielanie gazu ustaje, płyn zawarty w kolbie doprowadza się do zawrzenia, ażeby parą wodną odpędzić ostatnie ślady chloru w bani. Wtedy zawartość bani wlewa się do próbówki mierzącej 1 litr po pewien stale naznaczony punkt i dodaje powoli wody aż do téj objętości, a następnie robi próba chłorometryczna.

Roztwór alkaliczny zastąpić można roztworem kwasu siarkawego zupełnie od kwasu siarczanego wolnym, jak to zrobił Ebelmen. Chlor doń wchodząc rozkłada wodę, zabiera jęj wodor, a tlen łącząc się z kwasem siarkawym zamienia go na siarczany. Dodając do płynu tego roztworu soli barytowej w nadmiarze i poddając zawrzeniu dla odpędzenia nadmiaru kwasu siarkawego, to waga otrzymanego siarczanu baryty da nam ilość czystego dwutlenku manganu zawartego w próbowanym braunszteinie. W rzeczy samęj, 3<sup>gr</sup>,98 dwutlenku manganu dostarczają 1 litr suchego chloru przy 0 stopni i pod ciśnieniem 0<sup>m</sup>,760. Litr chloru w zetknięciu z kwasem siarkowym lub solą barytową tworzy 10<sup>gr</sup>,65 siarczanu baryty. Bogactwo więc poddanego próbie braunszteinu otrzymuje się z proporcji:

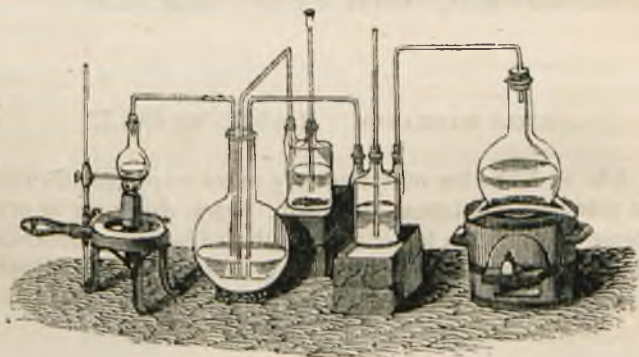
$$3^{\text{gr}},98 : 10^{\text{gr}},65 = x : p$$

gdzie *p* wyraża wagę siarczanu baryty przy doświadczeniu otrzymanego. Dla otrzymania ścisłych wypadków, potrzeba postępować w sposób następujący: Do wielkiej bani wlewa się przepędzonęj wody, pozbawionęj powietrza przez świeże zawrzenie, w nięj rozpuszcza się chlorek barytu, a dla uniknienia przystępu powietrza podczas trwania doświadczenia, przepuszcza się przez nią strumień wodoru. — Do przyrządu tym sposobem pozbawionego tlenu, wpuszcza się współcześnie strumień wodoru i starannie przemytego

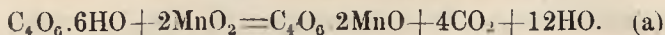


kwasu siarkawego. To wykonawszy, (fig. 174), do małej kolbki wprowadza się jak wprzód 3<sup>gr</sup>,98 dwutlenku manganu z nadmiarem kwasu chlorowodorowego i wydzielający się chlor prowadzi do bani zawierającej kwas siarkawy i sól barytową. Skoro doświadczenie ukończonem zostało, zagotowyywa się płyn przepuszczając przezeń ciągle wodor dla odpedzenia nadmiaru kwasu siarkawego i zebrania utworzonego siarczanu baryty. Sól ta nakoniec rzuca się na sączek, suszy i waży.

Fig. 174.



Kwas szczawiowy pozwala również oznaczyć wartość braunszteinu. W rzeczy saméj, gotując roztwór kwasu tego z dwutlenkiem manganu mialko sproszkowanym, wydzielamy gaz, który jest czystym kwasem węglanym; a w kolbie pozostaje szczawian tlenku manganu. Działanie to wyrazić można równaniem:



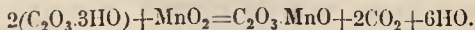
Łatwo jest podstawiając za te równoważniki liczebną ich wartość okazać, że 1 gram czystego dwutlenku manganu może dostarczyć w tym razie 1 gram czystego i suchego kwasu węglanego przy 0 stopni i pod ciśnieniem 0<sup>m</sup>,760. Jeżeli więc mieszaninę powyższą ogrzewamy w kolbie, gaz wywiązywany osuszamy przepuszczając go przez pumeks obłany kwasem siarczanym i wprowadzamy do kulkowego przyrządu zawierającego potaż gryzący ściśle przed doświadczeniem zważony, to zwiększenie jego wagi wskaże ilość wydzielonego kwasu węglanego. Jeżeli P wyraża tę wagę, to wartość braunsteinu oznaczy się z propozycyi:

$$1^{gr} MnO_2 : 1^{gr} CO_2 = x : P; \quad \text{z kąd } x = P.$$

KWAS MANGANNY.  $R=51,5$  lub  $643,75$ .

§ 675. Kwas ten otrzymuje się przez wypalenie dwutlenku manganu z potażem gryzącym. Jeżeli działamy w przystępie powietrza, a lepiej tlenu, albo nakoniec w obecności materyi odstępujących zarazem swego tlenu i potażu, saletry naprzykład, to utlenienie następuje szybciej i otrzymu-

(a) Wzorowanie to jest błędne. W pierwszym wydaniu tego dzieła podane wzorowanie:



było dobre. Można jeszcze inaczej wykonać próbę braunsteinu przy pomocy kwasu szczawiowego, a mianowicie gotując je z nadmiarem kwasu siarczanego, wtedy otrzymamy siarczan tlenku manganu i wolny kwas węglany:



(Przypisek tłomacza).

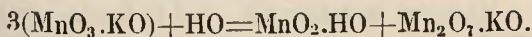
jemy daleko większą ilość tego kwasu. Traktując wodą wypaloną masę, największa jej część rozpuszcza się i nadaje płynowi piękną ciemno-zieloną barwę, a płyn odparowany w próżni obok kwasu siarczanego, osadza zielone kryształy manganianu potażu. Kryształy zanieczyszczone są zawsze wodanem potażu, od którego oddziela się je łatwo z powodu ich zielonej barwy, a następnie suszy na lekko przepalonej porcelanie.

Można również otrzymać manganian sody albo baryty, ogrzewając dwutlenek manganu z jedną lub drugą zasadą w obecności tlenu.

Kwasu manganego z powyższych związków wydzielić nie można z powodu łatwości z jaką w wyższy stopień utlenienia przechodzi.

Manganian potażu rozpuszcza się bez zmiany w wodzie potaż zawierającej; co innego ma miejsce z czystą wodą: w tym razie tworzy się osad brunatny wodanu dwutlenku manganu i płyn barwi się czerwono. Tworzy się tu nadmanganian potażu.

Działanie wyrazić można następującym wzorem:



Dodanie małej ilości kwasu lub zawrzenie dokonywają prędkiej tej przemiany. Pozostawienie roztworu w powietrzu podobny skutek przedstawia, ponieważ kwas węglany zawarty w powietrzu stara się potaż nasycić; działanie tylko jest tu bardzo powolne, a ponieważ manganian potażu inną barwę przedstawia jak nadmanganian, przeto z ich pomieszania bardzo rozmaite wynikają barwy: ztąd nazwa *kameleonu mineralnego* nadawana tej materji nim przyrodę jej chemiczną poznano.

Rozbór manganianu daje jako wzór składu kwasu

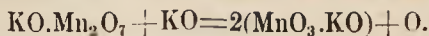


## KWAS NADMANGANNY. R=111 lub 1387,5.

§ 677. Wypalając silnie mieszaninę dwutlenku manganu z potażem kaustycznym otrzymujemy nadmanganian potażu. Sposób jednak pozwalający otrzymać sól tę w większych ilościach polega na ogrzewaniu mieszaniny chloranu potażu, wodanu potażu z dwutlenkiem manganu; postępuje się zaś w sposób następujący: Robi się mieszanina równych na wagę części chloranu potażu i dwutlenku manganu w najdrobniejszy zmienionego proszek i do tej mieszaniny dodaje 1 ¼ części potażu rozpuszczonego w bardzo małej ilości wody. Mieszaninę tę suszy się słabem ciepłem w parownicze porcelanowej a następnie wypala do ciemnej czerwoności w tyglu glinianym. Maszę ostudzoną traktuje się wodą, a czerwony płyn przesączony przez amiant paruje w parownicze porcelanowej na wysokokowej lampie. Przez ostudzenie osiadają kryształy nadmanganianu potażu, które się oczyszcza powtarzaniem krystalizowaniem. Odparowanie w próżni daje ten związek pod postacią słupów ciemno-czerwonych z blaskiem metalicznym. Sól ta bardzo mało jest rozpuszczalna; 16 części wody rozpuszczają tylko jedną jej część.

Kwas nadmanganny otrzymuje się, traktując nadmanganian baryty kwasem siarczanym. Roztwór kwasu tego ma pięknie czerwoną barwę; bardzo jest niestały i rozkłada się nawet na zimno. Kwasy nie nasycone tlenem, jak kwas siarkawy i fosforawy, rozkładają go natychmiast.

Jeżeli do roztworu nadmanganianu potażu dolejemy potażu kaustycznego, płyn z różowego przechodzi w zielono-szmaragdowy; w tym razie powstaje manganian potażu a tlen się uwalnia:



Ponieważ odczyn taki następuje tylko w wielkiej ilości wody, tlen więc w niej się rozpuszcza.

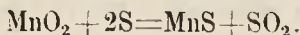


Kwas nadmanganny tworzy z potażem, sodą, barytą, stroncyaną, tlenkiem srebra i t. p. sole jednokształtne z nadchloranami tychże samych zasad.

Skład kwasu nadmanganowego wyraża się wzorem



§ 678. Siarka z manganem tworzy związek natrafiający się w przyrodzie pod postacią czarnej błyszczącej materii która w proszku jest zielona. Otrzymuje się ją albo dolewając roztworu siarku alkalicznego do soli tlenku manganu, albo ogrzewając dwutlenek manganu z siarką; w tym razie wydziela się kwas siarkawy a w osadzie otrzymuje się w tyglu proszek zielony, który jest siarkiem manganu:



Otrzymany tym sposobem siarek zawiera zawsze prawie tlenek przy sobie; czysty otrzymuje się wypalając dwutlenek manganu z siarkiem węglanym.

Siarek otrzymany przez strącenie z soli manganowej siarkiem alkalicznym, przedstawia się pod postacią kłaczków białych, lekko różowych.

#### ZWIĄZKI CHLORU Z MANGANEM.

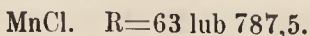
§ 679. Chlor z manganem tworzyć może dwa związki odpowiadające tlenkowi i tlennikowi.

Tlenek otrzymuje się traktując bezpośrednio dwutlenek manganu kwasem chlorowodorным; chlor się wydziela i otrzymujemy chlorek manganu poddając płyn parowaniu.

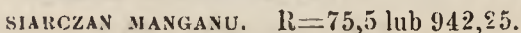
Dla otrzymania go w czystym stanie i bez chlorniku żelaza, który zawsze prawie zawiera, gotuje się chlorek do suchości z węglanem manganu, pamiętając wszelako o poprzedniem odpędzeniu kwasu chlorowodorного i traktuje wodą. Dwutlenek wyrugowany jest ze związku i kwas węglany się wydziela.

Chlorek manganu krystalizuje z 4 równoważnikami wody, które można ciepłem z niego wydzielić. Ogrzany w zetknięciu z powietrzem, pochłania tlen i chlor się wydziela.

Bezwodny, ma wzór



§ 680. *Chlornik manganu*,  $\text{Mn}_2\text{Cl}_3$ , otrzymuje się traktując w niskiej temperaturze tlenik manganu kwasem chlorowodnym. Roztwór jest pięknie czerwony; ogrzewany wydziela chlor i przechodzi w chlorek.



§ 681. Siarczan manganu otrzymuje się ogrzewając dwutlenek manganu z kwasem siarczanym; dwutlenek wtedy traci połowę swego tlenu i otrzymuje się masę czarną, którą ługuje się wodą dla rozpuszczenia utworzonego siarczanu. Można go również otrzymać używając tlenku czerwonego pozostającego w osadzie przy otrzymywaniu tlenu, albo chlorku manganu pozostającego przy otrzymywaniu chloru.

Krystaliczny siarczan manganu zawiera rozmaite stosunki wody, zmieniające się wedle temperatury, przy której krystalizacya się odbywa: niżej 6 stopni, kryształy zawierają 7 jej równoważników; wyżej tej temperatury zawierają 4 równoważniki. Nakoniec, jeżeli zmięszamy stężony roztwór siarczanu manganu z kwasem siarczanym, to przez odparowanie osiadają ziarniste kryształy zawierające tylko 1 równoważnik wody. Podobnież sól ogrzana do 120 stopni posiada 1 tylko równoważnik wody.

Skład więc rozmaitych tych siarczanów następującemi wzorami wyrazić można:

$\text{SO}_3 \cdot \text{MnO}$	siarczan bezwodny, pochodzący z soli krystalicznej ogrzanej do 300 stopni;
$\text{SO}_3 \cdot \text{MnO} + \text{HO}$ .	siarczan krystaliczny ogrzany do 120 st.;
$\text{SO}_3 \cdot \text{MnO} + 4\text{HO}$ .	siarczan krystalizowany pomiędzy 20 a 30 stopniami;
$\text{SO}_3 \cdot \text{MnO} + 6\text{HO}$ .	siarczan krystalizowany pomiędzy +6 i +20 stopniami;
$\text{SO}_3 \cdot \text{MnO} + 7\text{HO}$ .	siarczan krystalizowany niżej +6 stopni.

WĘGLAN MANGANU.  $R=57,5$  lub  $718,75$ .

§ 682. Sól ta istnieje w przyrodzie krystaliczna, w postaci romboedrów, ale prawie zawsze pomieszana z pewną ilością węglanu żelaza i wapna. Kryształy te są bezwodne. Węglowodan manganu otrzymuje się wlewając węglanu sody do roztworu soli tlenku manganu. Jest to proszek brudno-biały, nierozpuszczalny w czystej wodzie, ale rozpuszczalny w wodzie nasyconej kwasem węglanym.

#### CHARAKTERY SOLI MANGANOWYCH.

§ 633. Sole te w ogóle są różowe; wszystkie bieleją przez wysuszenie.

Roztwory ich dają:

Z potażem i sodą gryzącą osad biało-różowy, przechodzący szybko w powietrzu w ciemno-brunatny. Zabarwienie jest szybsze, jeżeli przytem chlor ma udział. Charakter ten wystarcza do odróżnienia soli manganowych od soli żelaznych.

Z węglanami alkalicznymi tworzy się osad biały węglanu manganu nie zmieniający barwy.

Siarkowodor daje osad biały siarku wodnego, jeżeli plyn są obojętne; w płynach kwaśnych nie tworzy się osadu.

Z siarkiem albo siarkowodanem alkalicznym otrzymuje się osad biało-różowy siarku wodnego.

Amoniak strąca połowę tlenku, jeżeli sól jest obojętna a zarazem tworzy się sól podwójna. Jeżeli sól jest kwaśna, niema osadu.

Cyanek żółty daje osad biały, jeżeli sól jest czysta.

Garbnik nie działa. Podobnież metale.

Ogrzewane pod dmuchawką z trochę saletry i węglanu potażu, sole manganowe dają masę rozpuszczalną w wodzie i barwiącą ją na ciemno-zielono. Z boraksem na druciku platynowym dają perłę ametystową, której barwa niknie w płomieniu wewnętrznym.

## ŻELAZO. R=28 lub 350.

§ 684. Metal ten, przez dawnych chemików *marsem* nazywany, znajduje się w przyrodzie w wielkiej obfitości; liczne jego zastosowania robią go jednym z najcenniejszych metalów. Odkrycie jego sięga bardzo dawnych czasów, ale dobywanie na wielką skalę od niedawna datuje. Rzadko się go w stanie metalicznym natrafia; najpospolicij bywa w związku z tlenem lub siarką.

W handlu spotykamy żelazo pod trzema różnemi postaciami: jako żelazo miękkie w sztabach, oraz w związku z węglem i krzemem, jako surowiec i stal.

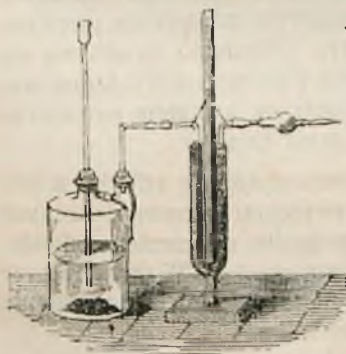
Żelazo miękkie zawiera zawsze niewielką ilość węgla, której przerobienie wydzielić nie zdołało; chcąc je mieć czystem, postępuje się w sposób następujący: Bardzo cienkie druty żelazne, które ze wszystkich okazów żelaza handlowego najbardziej zbliżają się do żelaza czystego, kraje się w drobne kawałki i utlenia albo przez ogrzewanie w powietrzu, albo przez poddanie działaniu pary wodnej w wysokiej temperaturze. Drut utleniony poddaje się następnie bardzo wysokiej temperaturze w porcelanowym tyglu, dodając doń małą ilość sproszkowanego białego szkła. W temperaturze



wysokiej, obce materye, jakie żelazo zawiera, działają na tlenek i redukują go na żelazo metaliczne, nadmiar zaś tlenku tworzy z krzemionką zuzel, zbierający się na wierzchu i pływający na żelazie metalicznem w guzik stopionem, który łatwo jest oddzielić. Tym sposobem otrzymane żelazo jest bielsze i kowalniejsze, niż handlowe.

Można jeszcze otrzymać żelazo metaliczne redukując w temperaturze czerwonej poczynającą, tlenek żelaza wodorem (fig. 175). Tlenek brunatny przechodzi w proszek czarny, który się studzi w strumieniu wodoru.

Fig. 175.



tym sposobem otrzymane jest w stanie wielkiego rozdrobnienia; pozostawione w zetknięciu z powietrzem, pochłania tlen tak silnie, że się zapala. Od własności tej zowią go *żelazem pyroforycznem*.

Działaniem wodoru na chlorek żelaza w temperaturze czerwonej, otrzymuje się również żelazo metaliczne doskonale czyste. Metal wtedy na ścianach rurki tworzy świetną powłoczkę, w której dają

się widzieć należycie wykształcone kryształki.

§ 685. Czyste żelazo posiada budowę krystaliczną różną, wedle postaci, jaką żelazu nadano: zwykle bywa ona drobno-ziarnistą, świetną w drutach, czasami włóknistą, jak w żelazie sztabowem. Żelazo o budowie włóknistej zwykle więcej poszukiwane bywa, jest bowiem wytrzymalsze. W ogóle żelazo jest najwytrwalsze ze wszystkich metalów. Drut żelazny mający 2 milimetry, może znieść 250 kilogramów obciążenia bez zerwania.

Żelazo topi się w bardzo wysokiej temperaturze; rozmiękcza się w temperaturze białej i w tym stanie przez kucie może wszelkie formy przybierać. Łatwo się ono wtedy spaja i w rzeczy samej, chcąc spojć z sobą dwa kawałki żelaza, do-

syć jest tylko oba ogrzać do białego zapocenia, jak mówią kowale, gdyż w rzeczy samej tworzący się tlenek kropli się na powierzchni metalu, jak krople potu na powierzchni skóry, i oba skuć silnie młotem. Stopiony tlenek oddziela się uderzeniem, a obie części metalu tym sposobem należycie oczyszczone łatwo się spajają. Czasami części ogrzane posypuje się drobnym piaskiem, a to dla utworzenia krzemianu żelaza topliwszego niż tlenek i dającego się łatwiej kuciem oddzielić.

§ 686. Powietrze i tlen suchy nie działają na żelazo w zwyczajnej temperaturze. W wilgotnym powietrzu, metal ten szybko się utlenia i rdzą się pokrywa, mianowicie jeżeli powietrze zawiera kwas węglany. Utlenienie to odbywa się nie tylko kosztem powietrza, ale i kosztem wody, której wodor w chwili wydzielania się, łączy się z azotem powietrza i tworzy amoniak pochłaniany przez tlenek.

Ogrzane do czerwoności żelazo szybko się utlenia w zetknięciu z powietrzem i na powierzchni pokrywa się czarną powłóczką, która za najmniejszym uderzeniem odpada. Łuszcзки te odpadające stanowią *zendrę*. W temperaturze białej żelazo płonie rozrzucając iskry. Zjawisko to palenia daleko silniej się odbywa w tlenie.

Kwasy łatwo na żelazo działają. Kwas chlorowodorny i siarczany rozcieńczone wodą wydzielają z żelazem wodor; kwas siarczany stężony wydziela na gorąco kwas siarkawy. Kwas azotny najbardziej zagęszczony nie wywiera żadnego na metal ten działania (§ 107); przeciwnie kwas handlowy działa nań gwałtownie i wydziela dymy czerwone. Jeżeli kwas azotny bardzo jest rozcieńczony, to żelazo w nim się rozpuszcza bez wyraźnego wydzielania gazów, tworzy się azotan żelaza i azotan amonii.

Gęstość żelaza zmienia się od 7,7 do 7,9.

TLENEK ŻELAZA.  $R=36$  lub  $450$ .

§ 687. Tlenek ten nieznan jest jeszcze w postaci bezwodnej. Ogrzewając do białości sztabę żelazną w przystępie powietrza, spostrzegamy, jak takowa niebawem pokrywa się powłóczką czarną, którą łatwo oddzielić można przez kucie. Ta to łuszczyca, czyli zendra stanowi związek bliski składem swoim do tlenku magnetycznego  $Fe_3O_4$ .

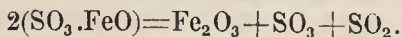
Tlenek żelaza tworzy wodan, który się otrzymuje dolewając roztworu potażu gryzącego do soli tlenku żelaza; biały tworzący się osad przyciąga bardzo szybko tlen z powietrza i przechodzi stopniowo z białego w zielono-butelkowy, następnie w błękitno-zielonawy i nakoniec w czerwono-brunatny. Jeżeli tlenek biały gotować będziemy z wodą bez przystępu powietrza, zamienimy go wkrótce w czarny, przyczem traci on swoją wodę składową i przechodzi w tlenek magnetyczny. Skład tlenku wyraża się wzorem

TLENNIK ŻELAZA.  $R=80$  lub  $1000$ .

§ 688. Tlennik żelaza bardzo jest obfity w przyrodzie. Napotyamy go w stanie krystalicznym w postaci spłaszczonej romboedrow, świetnych, prawie czarnych; znany jest pod nazwą *oligistu*. Znajduje się bardzo często w szparach law wulkanicznych, pod postacią cienkich tęczowych łuszczyk, bardzo błyszczących, przedstawiających foremne sześciokątne tabliczki; wtedy zowią go *żelazem zwierciadlanem*. Bezkształtny, istnieje w massach zbitych, stanowiących *hematyt czerwony*.

Widzieliśmy w § 177, że otrzymuje się go, jako pozostałość przy wyrabianiu kwasu siarczanego nordhauzeńskiego,

przez prażenie siarczanu tlenku żelaza; co się następnem wyraża równaniem:



Tlennik ten wtedy nosi nazwę *kolkotaru*; używa się zwykle do polerowania metalów i zwierciadeł.

Można go jeszcze sztucznie otrzymać wypalając 1 część siarczanu tlenku żelaza z 3 częściami soli kuchennej. Traktując produkt powstający przy tém działaniu wodą, otrzymujemy pozostałość utworzoną z małych łuszczyk krystalicznych brunatnej, bardzo ciemnej barwy. Masa ta jest bardzo twarda i używa się do ostrzenia brzytw.

Tlennik żelaza z wodą tworzy związek, podobnie jak tlenek: dla otrzymania go, dosyć jest dolać potażu a lepiej amonii do roztworu soli tlenniku żelaza; natychmiast wydzielają się kłaczkki brunatno-czerwonawe, stanowiące *wodan tlenniku żelaza*. Działaniem słabego ciepła, wodan ten traci swą wodę. Ogrzewany następnie do czerwoności, nagle się rozżarza i przechodzi w produkt, który zachowując zawsze swój skład, utracił już własność rozpuszczania się w kwasach. Modyfikacya ta nie jednemu tylko tlennikowi żelaza jest właściwą; wiele tlenków, jak glinika, tlenek zielony chromu, podobnież się zachowują. Ogrzany do białości, traci tlen i przechodzi w tlenek magnetyczny  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Skład tlenniku żelaza wyraża się wzorem



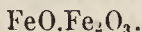
TLENEK ŻELAZA MAGNETYCZNY. R=116 lub 1450,0.

§ 689. Tlenek ten, również znajdujący się w przyrodzie, czasami przedstawia się krystaliczny w ośmiościanach, odznaczających się swoją foremnością i wielkością. Szwecya przedstawia znaczne jego łóżyska. Znany on jest pod nazwą *tlenku żelaza magnetycznego*, dla własności magnetycznych, jakie w wysokim posiada stopniu.



W pracowniach chemicznych można go otrzymać albo paląc żelazo w tlenie, albo ogrzewając je do czerwoności w strumieniu pary wodnej; w tym ostatnim razie, przybiera on postać krystaliczną, bardzo łatwą do rozpoznania. Chcąc go otrzymać w stanie wodnym, dosyć jest gotować wodan tleniku żelaza rozmaćony w wodzie z opiłkami żelaznymi i nadmiar ostatnich wydzielić przez przemywanie wodą. Łatwiej go się otrzymuje dolewając do wielkiego nadmiaru amonii mieszaninę równoważników siarczanu tlenku i tleniku żelaza.

Tlenku żelaza magnetycznego nie należy uważać jako tlenek szczególny, ale tylko jako związek oznaczony tlenku i tleniku żelaza, podobny do czerwonego tlenku manganu. Jeżeli tlenek ten we flaszcze zatkanój traktujemy mniejszą ilością kwasu chlorowodorowego, aniżeli wymaga do swego rozpuszczenia, to tlenek się rozpuści, a pozostanie osad czerwony tleniku żelaza. Skład jego wyraża się wzorem



Jeżeli w związku tym tlenik żelaza zastąpimy gliną lub zielonym tlenkiem chromu, otrzymamy minerały z nim jednokształtne; toż samo ma miejsce, jeżeli tlenek zastąpimy magnezją, tlenkiem manganu lub tlenkiem cynku.

#### KWAS ŻELAZNY. R=52 lub 650.

§ 690. Związek ten żelaza z tlenem bardzo jest nietrwały; dotąd potrafiiono go otrzymać tylko w związku z zasadami. Żelazan potażu otrzymuje się wrzucając do glinianego tygla ogrzanego do wiśniowój czerwoności mieszaninę 1 części opiłek żelaznych z 2 częściami suchej saletry. Osad traktowany wodą rozpuszcza się w znacznej ilości, nadając płynowi piękną czerwoną barwę podobną do barwy nadmanganianu potażu. Pewniej otrzymuje się żelazan potażu

przepuszczając chlor przez stężony roztwór potażu gryzącego, mający w zawieszeniu wodan tlenniku żelaza i dodając ciągle potażu dla stałego nadmiaru; żelazan potażu osiada wtedy pod postacią czarnego proszku, któremu na cegle lub porcelanie niewypalonej ocieknać się dozwala. Proszek ten czarny rozpuszcza się w wodzie i barwi się czerwono.

Żelazan potażu jest bardzo nietrwały; traktując go w rzeczy samej kwasem, natychmiast go rozłożymy, tlen się wydziela i tworzy sól tlenniku żelaza. Skład jego wyraża się wzorem



SIAREK ŻELAZA. R=44 lub 550.

§ 691. Siarek żelaza otrzymuje się bezpośrednio ogrzewając w naczyniach zamkniętych mieszaninę siarki i żelaza.

Działając siarkowodorem na sól tlenku żelaza, otrzymujemy czarny osad siarku żelaza. Ten ostatni, zupełnie bezkształtny i bez blasku, ma własność będąc wilgotnym, szybkiego pochłaniania tlenu z powietrza i przechodzenia w siarczan tlenku żelaza. Otrzymany pierwszym sposobem stanowi masę zbitą, jest kruchy i przedstawia blask metaliczny.

Siarka i żelazo, najdrobniej sproszkowane, mogą się stykać z sobą przez czas nieograniczony nie zmieniając się wcale; ale jeżeli skropimy je wodą, to związek z wywiązaniem ciepła następuje; masa czarniawą się staje a zarazem wydziela nadmiar wody. Przygotowanie to znane jest pod nazwą *wulkanu Lemerego*, od nazwiska chemika, który pierwszy go otrzymał i który działaniem tem chciał objaśnić tworzenie się wulkanów.

Skład jego wyraża się wzorem.



SIARNIK ŻELAZA. R=104 lub 1300,0.

§ 692. Otrzymuje się go drogą mokrą puszczać kroplami roztwór siarczanu tleniku żelaza do roztworu siarkowodoru: tworzy się wtedy osad czarny bardzo nietrwały.

Skład jego wyraża się wzorem



DWUSIAREK ŻELAZA. R=60 lub 750.

§ 693. Siarek ten przygotowuje się w pracowniach chemicznych ogrzewając w temperaturze bliskiej ciemnej czerwoności mieszaninę bardzo rozdrobnionego siarku żelaza z połową wagi siarki. Żelazo łączy się z nową jej ilością i tworzy proszek żółty ciemny postaci metalicznej.

Dwusiarek bardzo jest pospolity w przyrodzie; stanowi on minerał znany pod nazwiskiem *pirytu żelaznego*. Znajdujemy go pod postacią wielkich sześciennych kryształów, posiadających żółtawy blask metaliczny. Gęstość jego wynosi 4,981. Kwasy rozcieńczone nie działają na piryt; ogrzewany w naczyniach zamkniętych, traci część swęj siarki i daje siarek zawierający 68 części siarki na 100 części żelaza.

Skład jego wyraża się wzorem



PIRYTY ŻELAZA MAGNETYCZNE.

§ 694. Przyroda dostarcza nam jeszcze, jakkolwiek

w bardzo małej ilości, siarku żelaza, którego skład odpowiada wzorowi



i który uważać można jako utworzony z 6 części siarku żelaza połączonego z 1 częścią dwusiarku. Znany on jest u mineralogów pod nazwą *pirytu magnetycznego* dla własności przyciągania igielki magnesowej.

Otrzymać go można wieloma sposobami, ale najlepszym jest ogrzewanie do białości żelaznej sztaby i zanurzenie jej w tyglu napełnionym stopioną siarką; utworzony siarek oddziela się w postaci płynnej i opada na dno tygla.

#### ZWIĄZKI ŻELAZA Z CHLOREM.

§ 695. Chlor z żelazem tworzy dwa oznaczone związki, chlorek i chlornik, odpowiadające tlenkowi i tlennikowi żelaza. Skład ich wyraża się wzorami

Chlorek . . . . .  $\text{FeCl}$ .

Chlornik . . . . .  $\text{Fe}_2\text{Cl}_3$ .

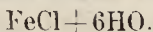
CHLOREK ŻELAZA.  $R=63,5$  lub  $793,75$ .

§696. Chlorek żelaza otrzymuje się działając w wysokiej temperaturze bez przystępu powietrza kwasem chlorowodorowym na druty żelazne do czerwoności rozpalone. Utworzony chlorek ulatnia się i osiada w chłodnych częściach rurki. Otrzymuje się również ogrzewając mieszaninę bardzo drobnych opilek żelaznych z salmiakiem. Skład jego wyraża się wzorem





Drogą mokrą otrzymuje się go rozkładając kwas chlorowodny żelaznemi opilkami. Tworzące się kryształy mają jasno-zieloną barwę i zawierają 6 równoważników wody. Wzór ich jest



CHLORNIK ŻELAZA. R=162,5 lub 2031,25.

§ 697. Związek ten otrzymuje się puszczając strumień suchego chloru w nadmiarze na żelazo do czerwoności ogrzane. Żelazo wtedy żywo płonie tworząc małe tęczowe łuszczyki czarno-fioletowej barwy. Drogą mokrą otrzymuje się go działając wodą królewską na żelazo; płyn czerwony odparowany osadza kryształy takiejże barwy, przyciągające bardzo szybko wilgoć z powietrza. Rozpuszcza się w wyskoku i eterze. Para wodna rozkłada go na kwas chlorowodny i tlenek żelaza osiadający pod postacią sześciokątnych krystalicznych blaszek. Przy pomocy tego odczynu, można sobie objaśnić powstanie żelaza zwierciadlanego w lawie wulkanów.

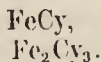
Skład chlorniku żelaza wyraża się wzorem



## ZWIĄZKI CYANU Z ŻELAZEM.

ŻELAZO - CYANKI I NADŻELAZO - CYANKI.

§ 698. Jak chlor i pokrewne z nim pierwiastki, tak podobnie i cyan może tworzyć z żelazem dwa związki, wyrażone wzorami



Dwa te cyanki same przez się żadnej nie przedstawiają ważności; ale postawione obok cyanku alkalicznego, dają związki wielkiego znaczenia w przemyśle.

Związki te, znane pod nazwą *cyanku żółtego* i *cyanku czerwonego* albo *żelazo cyanku* i *nadżelazo-cyanku potasu*, używają się korzystnie w pracowniach chemicznych przy rozbiorach jakościowych i w znacznej ilości zużywają się w farbiarniach.

Pierwszy powstaje zawsze, ile razy węgiel azotowy wypala się z węglanem potażu, pamiętając o mięszaniu wypalanych materyi prętem żelaznym, a lepiej jeszcze dodając do nich opiłków żelaznych, albo rodzimego jakiego produktu żelaznego, żelaza spatycznego naprzykład. Możliwy go również otrzymać prostym sposobem, ogrzewając cyanek potasu z żelazem metalicznym.

Od kilku lat używa się w tym celu metody wchodzącej w zakres poprzednio wskazanych, a mianowicie przepuszczając powietrze pozbawione tlenu przez mięszaninę węgla i węglanu potażu, do której dodaje się pewna ilość żelaza lub produktu żelaznego.

Pozostałości po wypaleniu ługują się, roztwór poddany parowaniu osadza piękne żółte kryształy, które z początku uważano za cyanek podwójny potasu i żelaza, wyrażony wzorem

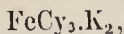


Przypuszczenie to jest niemożliwe, jeżeli się zastanowimy, że produkt ten nie ma własności trujących, jakimi się cyanki rozpuszczalne odznaczają, że nadto obecności żelaza nie można w nim odkryć za pomocą odczynników, zwykle dla wykrycia żelaza używanych. Co innego się dzieje z potasem; odczynniki na potas ze związkiem powyższym zachowują się tak samo, jak z rozmaitemi solami potażowemi. I tak, kwas winny strąca ze związku tego osad biały kremortartari a dwuchlorek platyny daje z nim żółty, charakterystyczny osad chloroplatynianu potażu.

Opierając się na tych faktach, Gay-Lussac związek ten uważa jako połączenie potasu ze szczególnym rodnikiem, który nazwał *żelazocyaniem* i którego skład wyraża wzorem

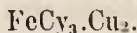


Związek zwany dawniej *prussyanem potażu* wyraził się więc wzorem

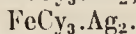
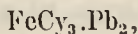


i nazwany został *żelazo-cyanikiem potasu*, w nim bowiem potas tylko jest w stanie czułym i daje się zastąpić innym metalem.

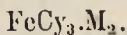
Jeżeli do roztworu żelazocyanku potasu dolejemy soli miedzianej, to natychmiast strącają się kłaczkami brunatno-kasztanowate, których skład wyraża się wzorem



Jeżeli sól miedzianą zastąpimy solą ołowiu lub srebra, otrzymamy osady białe, których skład, zupełnie podobny, wyraża się wzorem

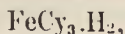


Jednym słowem, jeżeli do roztworu żelazocyanku potasu dolejemy roztworu metalu należącego do którejkolwiek z pięciu klas ostatnich, otrzymamy osad, którego skład wyraża się ogólnym wzorem



Ponieważ osady te mają właściwe sobie zabarwienia, pojmujemy więc całą korzyść, jaką odnieść można z podobnego odczynnika przy rozbiórach jakościowych. Dla tego też związek, o którym mówimy, często używa się w pracowniach chemicznych. Jeżeli teraz przepuścimy strumień siarkowodoru przez wodę, mającą w zawieszeniu żelazocyank ołowiu, to ten ostatni rozkłada się, czarny siarek ołowiu powstaje, a woda zatrzymuje w roztworze kwas, który przez

odparowanie otrzymać można w kryształach. Kwas ten, wyrażony wzorem

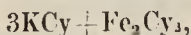


i najzupełniej odpowiadający żelazocyankowi potasu, nazwany został kwasem *żelazocyano-wodornym*. Kwas ten, w zetknięciu z jakimkolwiek tlenkiem, odtwarza żelazocyjanek.

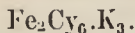
Związek ten w czystym stanie występuje pod postacią pięknych białych, perłowych łuszczynek. Smak ma wyraźnie kwaśny i nie przypominający wcale smaku kwasu cyanowodorowego. Suchy, bez przystępu powietrza, daje się przechowywać nieograniczenie, ale w zetknięciu z powietrzem, szybko się zmienia i daje osad błękitu pruskiego.

Przepuszczając strumień chloru przez roztwór żelazocyjanu potasu dopóty, dopóki płyn nie przestanie strącać soli tleniku żelaza, otrzymamy chlorek potasu, a płyn po odparowaniu do krystalizacyi, osadza kryształy pięknej rubinowej barwy, które z tego powodu nazywano dawniej cyankiem czerwonym żelaza i potasu, a które dla powodów wyżej podanych, Gay-Lussac nazwał *nadżelazocyankiem potasu*.

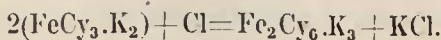
Skład produktu tego, wyrażany uprzednio



musi się wyrażać wzorem



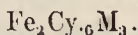
Powstawanie jego można sobie objaśnić wzorem



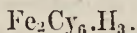
Ten nadżelazocyjanek potasu, podobnie jak żelazocyjanek, z roztworami metalicznymi daje osady barw charakterystycznych, z których również korzystają przy rozbiórach jakościowych. Farbjarze potrzebują go znaczne ilości dla otrzymania pięknej błękitnej barwy, bardzo podobnej do błękitu pruskiego: zowią ją błękitem francuzkim.



Skład osadów strąconych przez nadżelazocyjanek potasu z roztworów metalicznych wyraża się ogólnym wzorem



Przepuszczając nadmiar siarkowodoru przez wodę mającą w zawieszeniu nadżelazocyjanek ołowiu, otrzymujemy płyn, który po odparowaniu osadza kwas krystaliczny wzoru

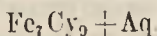


Jest to *kwas nadżelazocyano-wodorny*. Kwas ten w zetknięciu z rozmaitemi tlenkami metalicznymi, odtwarza rozmaite nadżelazocyanki.

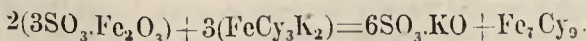
W czystym stanie, związek ten tworzy małe kryształy czerwone, smak jego kwaśny kończy się ściągającym posmakiem. Inne jego własności są zaledwie znane.

Działając roztworem żelazocyanku potasu na sól tlenku żelaza, otrzymujemy osad świetnie błękitnej barwy, po raz pierwszy znaleziony przez farbiarza berlińskiego Diesbacha i w zastosowaniu znakomitą ważność mający.

Rozmaite podawano sposoby dla otrzymania tego produktu; wszystkie polegają albo na traktowaniu siarczanu czy azotanu tlenku żelaza żelazocyankiem potasu, albo na strąceniu tym ostatnim białego osadu z siarczanu tlenku żelaza, na traktowaniu tego białego osadu podchlaronem wapna a ostatecznie słabym kwasem chlorowodornym. Skład suchego błękitu pruskiego wyraża się ogólnym wzorem

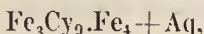


Tworzenie się jego wyjaśnia się łatwo wzorem

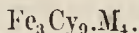


Jak teraz uważać należy skład błękitu pruskiego? Czy uważać go trzeba za związek wynikły z połączenia 3 równoważników cyanku żelaza z 2 równoważnikami cyanniku, czy za związek oznaczony 4 cząsteczek żelaza ze szczególnym rodnikiem, podobnym do żelazocyanku, ale w stanie trzy razy większego zagęszczenia.

Skład jego wtedy wyrażałby się wzorem



stanowiąc szczególny wypadek nowój grupy



Jakkolwiek skład jego pojmować będziemy, błękit pruski przedstawia następujące charaktery. Jest to materya bezkształtna, nierozpuszczalna w czystej wodzie i w wysokoku, barwy pysznej błękitnej, mającej po wyschnięciu odbłask metaliczny miedziany.

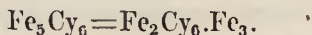
Około 200 stopni wydziela z siebie wodę, węglan i cyanowodan amonii, nieco cyanu, a pozostałość jest węglikiem i paracyankiem żelaza.

Z bardzo ważnych doświadczeń P. Chevreul wynika, że jeżeli poddamy błękit pruski działaniu umiarkowanej temperatury, to cjan wydziela się z niego i otrzymujemy jako pozostałość cjanek żelaza. Według tego badacza, błękit pruski barwiący pewną tkaninę, ulega pod wpływem słonecznego promieniowania ciekawym zmianom. W rzeczy samej w okolicznościach tych związek powyższy odbarwia się całkowicie tracąc cjan, i odzyskuje pierwotne swoje zabarwienie, jak skoro następnie pozostawimy go w zetknięciu z powietrzem w ciemnym miejscu. Przy jednej i tejże samej ilości błękitu pruskiego, P. Chevreul otrzymał wielokrotne kolejne zabarwienia i odbarwienia, dopóki błękit stopniowo nie stracił wszystkiego swego cyanu i nie przeszedł całkowicie w tlenek żelaza, który jest ostatnim wynikiem tego działania.

Błękit pruski tworzy mnogie związki: i tak łączy się z tlenkiem żelaza, równoważnik na równoważnik, dając produkt nieco bardziej fioletowej barwy, zwany *błękitem pruskim zasadowym*.

Łączy się podobnie z żelazocyankiem potasu i daje związek rozpuszczający się z łatwością w czystej wodzie, co usprawiedliwia nazwę *rozpuszczalnego błękitu pruskiego*, pod jaką go znamy.

Działając nadżelazocyankiem potasu na sole tlenku żelaza, otrzymujemy jeszcze materią błękitną, bardzo piękną, znaną pod nazwą *błękitu Turnbulla*, której skład różny od składu błękitu pruskiego, wyraża się wzorem



Materia ta, jak widzimy, jest niczem innem, jak nadżelazocyankiem żelaza, jak to dostatecznie wykazuje sposób jego powstania.

Zakończymy tu historję tych ciekawych związków tablicą wskazującą barwę osadów, tworzonych przez żelazocyank i nadżelazocyank potasu w roztworach metalicznych.

Metale alkaliczne . . .	Niema osadu.
Magnez, glucyn, glin.	Niema osadu.
Cer . . . . .	Osad biały.
Mangan . . . . .	Biały, zmienia się wkrótce w brzo- kwiniowy.
Tlenek żelaza . . . .	Biały obfity, błękitnieje w powietrzu.
Tlennik żelaza. . . .	Ciemno błękitny obfity.
Cyna . . . . .	Biały.
Cynk . . . . .	Biały.
Kadm. . . . .	Biały.
Kobalt . . . . .	Trawiasto-zielony.
Nikiel. . . . .	Jabłkowo-zielony bladej.
Chrom . . . . .	Zielony szary.
Molybden. . . . .	Ciemno-brunatny.
Wanad . . . . .	Żółty cytrynowy z odcieniem zielona- wym.
Antymon . . . . .	Biały.
Tytan . . . . .	Czerwony brunatny, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika.
Bizmut . . . . .	Biały.
Tlenek miedzi . . .	Biały.
Tlennik miedzi. . .	Karmazynowy.
Olów . . . . .	Biały, lekko żółtawy.
Tlennik rtęci. . . .	Biały, rozkłada się szybko w powietrzu
Srebro . . . . .	Biały, błękitnieje w powietrzu.

Pallad . . . . . Oliwkowy.

Złoto . . . . . Białe.

Platyna . . . . . Białe.

Roztwory nadżelazocyanku potasu dają z:

Tytanem . . . . . Osad żółty brunatny.

Manganem . . . . . Szary brunatny.

Tlenkiem żelaza . . . . . Błękitny ciemny.

Tlennikiem . . . . . Zabarwienie brunatne bez osadu.

Kobaltem . . . . . Czerwonawo-brunatny ciemny.

Niklem . . . . . Brunatny żółtawy.

Miedzią . . . . . Brunatny żółtawy brudny.

Cynkiem . . . . . Żółty pomarańczowy.

Cyną . . . . . Białe.

Bismutem . . . . . Brunatny żółtawy.

Rtęcią . . . . . Żółty.

Srebrem . . . . . Żółty pomarańczowy.

#### WĘGLIKI ŻELAZA.

§ 699. Nazwę *węglików żelaza* dają związkom żelaza i węgla tak przynajmniej rozpowszechnionym, jak metal, z którego pochodzą, a na których przyrodę pomimo tego dotąd się nie zgodzono.

Nie znamy żadnego węglika żelaza, któryby przedstawiał dobrze oznaczony skład atomowy.

Produkta znane w handlu pod nazwą *stali* i *surowcu*, których skład niepodobna jest wyrazić wzorem, przedstawiają, każdy, trzy gatunki, a mianowicie

Stal *hartowana*;

Stal *hartowana i odgrzana*;

Stal *miękka*;

Surowiec *biały*;

Surowiec *psstry*;

Surowiec *szary*.



Trzy te gatunki każdego z węglików żelaza dadzą się otrzymać z jednego i tego samego kawałka każdego z nich, stali czy surowcu, bez zmiany w składzie chemicznym. Dla otrzymania ich, dosyć jest nadać im to, co nazywają *hartem*, w pewnych oznaczonych warunkach, które niżej zbadamy. Tu tylko powiemy, że rozmaitość zdań różnych badaczy, którzy o przedmiocie tym pisali, polega prawie całkowicie na skutkach hartowania, które jedni uważają za zjawisko chemiczne, inni za fizyczne.

Różnice, jakie widzimy pomiędzy surowcem i stalą, niektórzy chemicy przypisują zmiennemu stosunkowi pierwiastków składowych. Jedni i takich jest niezmierną większość, widzą w produktach tych, tylko skrzące roztwory; pomiędzy tymi ostatnimi znowu, jedni z Karstenem, promotorem tego pojęcia, utrzymują, że rozmaite gatunki stali i surowcu są tylko mniej lub więcej nasyconymi roztworami istotnego węgla żelaza w metalu; inni, w małej bardzo liczbie, sądzą z P. Jullien, który pierwszy zrobił to przypuszczenie, że węgliki żelaza są prostymi roztworami węgla w metalu mniej lub więcej nasyconym.

Pewną tylko jest rzeczą, że według Karstena, ilość węgla zawartego w stali nie przechodzi nigdy 2,3 na 100 czystego związku, a ilość węgla, zawartego w surowcu, zawsze wynosi od 2,3 do 5,25 na 100 czystego związku.

Mówimy, czystego związku, bo jak skoro związek zawiera nieczystości, to nieczystości te są węglnikami żelaza, które się zachowują jak surowiec, choćby zawierały mniej węgla, niż czysta stal.

Powtórze, jakkolwiek będzie stosunek składowych pierwiastków, jeżeli ilość węgla nie przechodzi 5,25 i jeżeli temperatura jest stosowna, żelazo zetknięte z węglem, pochłania go całkowicie.

Przypuszczenie P. Jullien zdaje mi się mieć więcej prawdopodobieństwa, jak przypuszczenie Karstena, który w węglkach widzi prawdziwe związki; bo jeżeliby wyłącznie tylko związki możliwymi były, to stal i surowiec w massach swoich musiałyby być produktami różnolitemi. Tymczasem

żadna materya nie jest więcej jednolitą, jak stal i surowiec po stopieniu i powolnem ostudzeniu.

Zachodzi teraz pytanie, czy to są roztwory w metalu rzeczywistego węgla żelaza, czy tylko czystego węgla?

Na to trudno odpowiedzieć *à priori*; wszelako, na korzyść drugiego zdania to powiedzieć można, że trudno pojąć, ażeby żelazo, znajdując się w zetknięciu z nadmiarem węgla przy stosownej temperaturze, nie mogło nigdy pochłonąć więcej jak 5,25 na 100 związku, to jest nie łączyło się z nim w całości, ale tylko w części. Powrócimy zresztą do tej kwestyi mówiąc o surowcu i stali.

#### SIARCZAN TLENKU ŻELAZA.

§ 700. Siarczan tlenku żelaza, znany w handlu pod nazwą *koperwasu zielonego*, otrzymuje się, działając kwasem siarczanym rozcieńczonym wodą na żelazo metaliczne. Płyn odparowany osadza duże kryształy zielono-niebieskawe, mające postać słupów rombowych.

W sztukach, przygotowują go na wielką skalę przez prażenie pirytu, czyli dwusiarku żelaza; nadmiar siarki się ulatnia i jeżeli temperatura zbyt jest wysoka, część siarku zamienia się w tlenek. Po wyprażeniu, wystawiają go na współczesne działanie powietrza i wody; siarek przemienia się powolnie w siarczan, który woda służąca do skrapiania unosi z sobą. Płyn się następnie paruje i poddaje krystalizacyi.

Otrzymany z siarku, często zawiera obce sole.

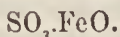
Siarczan tlenku żelaza krystalizuje w słupy rombowe jasno-zielone i przezroczyste. Wykrystalizowany przy temperaturze zwyczajnej, zawiera 7 równoważników wody, z której 6 równoważników traci za ogrzaniem do 100 stopni. Przy 80 stopniach, sól zawiera 4 równoważniki wody; kryształy nakoniec, osiadające ze stężonego roztworu mającego kwas siarczany w nadmiarze, zawierają tylko 3 równoważniki wody.

Siarczan tlenku żelaza ogrzany do czerwoności, rozkłada się na kwas siarkawy, kwas siarczany i tlenek żelaza.

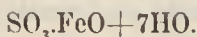
Przy 100 stopniach, woda rozpuszcza potrójną wagę siarczaniu. Roztwór ma lekki odcień zielonawy. Pozostawiony w zetknięciu z powietrzem, rozkłada się pochłaniając tlen i osadza sól zasadową żelaza żółtej barwy.

Siarczan tlenku żelaza używa się w farbiarstwie. Służy do strącania złota, do otrzymywania kwasu siarczanego nordhauzeńskiego i kolkotaru. Używają go również, jako środek oczyszczający przy uprzątnianiu wychodków.

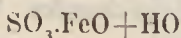
W bezwodnym stanie wzór jego wyraża się wzorem:



Wykryształizowany w zwyczajnej temperaturze, ma wzór



Wysuszony przy 100 stopniach, traci  $\frac{6}{7}$  swój wody i wtedy wyraża się wzorem:



#### SIARCZAN TLENNIKU ŻELAZA.

§ 701. Sól ta otrzymuje się działając kwasem azotnym na siarczan tlenku żelaza w roztworze wrzącym. Roztwór wyparowany do suchości, pozostawia masę jasno-żółtą, rozpliwającą się.

Nie będziemy tu opisywali innych soli żelaza z powodu małej ich ważności; wskażemy tu tylko charakterystyczne ich własności nim przystąpimy do badania produktów sztucznych, jakich nam żelazo dostarcza.

## CHARAKTERY WYBITNE SOLI TLENU I TLENNIKU ŻELAZA.

§ 702. W stanie stałym i krystalicznym, sole tlenku żelaza mają barwę zielono-błękitną, tlenniku zaś żółto-brunatną. Bezwodne, są białe.

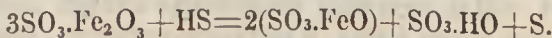
Roztwory soli tlenku żelaza są jasno-zielone; tlenniku żółto-czerwonawe.

Potaż i soda z solami tlenku dają osad biały, zieleniejący natychmiast po wystawieniu na powietrze; z solami tlenniku osad jest brunatny ochrowy.

Amoniak z solami tlenku daje osad biały brudny, rozpuszczający się w nadmiarze odczynnika; roztwór pozostawiony w powietrzu osadza stopniowo wodan tlenniku; z solami tlenniku osad otrzymuje się brunatny i nierozpuszczalny w nadmiarze amoniaku.

Węglany alkaliczne dają osad biały węglanu tlenku, który szybko zielenieje tracąc swój kwas węglany; sole tlenniku dają osad brunatny wodanu tlenniku. Wydziela się przytém kwas węglany.

Siarkowodor nie działa na sole tlenku żelaza; siarkowodany dają osady czarne. Z solami tlenniku, siarkowodor daje osad biały siarki a siarkowodany osady brunatne. Działanie pomiędzy siarkowodorem a solami tlenniku wyrazić można równaniem:



Żelazocyjanek potasu daje z solami tlenku osad biały, szybko błękitniejący w powietrzu; z solami tlenniku otrzymuje się natychmiast osad niebieski, znany pod nazwą *błękitu pruskiego*.

Nadżelazocyjanek daje osad błękitny z solami tlenku żelaza, a nie daje żadnego osadu z solami tlenniku.

Nalewka galasu nie daje żadnego osadu z roztworami soli tlenku żelaza; przeciwnie z solami tlenniku daje osad czarny-błękitnawy, który jest zwyczajnym atramentem.



Siarkocyanek potasu w roztworze soli tlenniku żelaza daje zabarwienie czerwono-krwiste bardzo silne.

Pod dmuchawką sole żelaza z boraksem dają perłę ciemno-czerwoną w płomieniu zewnętrznym; zabarwienia te nikną prawie zupełnie po ostudzeniu.

OTRZYMANIE ŻELAZA Z RUD.

§ 703. Ponieważ żelazo ze wszystkich metalów jest najważniejszym w zastosowaniu, zastanowimy się więc obszerniej nad sposobami dobywania go z rud, ograniczając się wszelako tylko teorię postępowania, szczegóły bowiem techniczne należą do metalurgii.

§ 704. Żelazo znajduje się we wszystkich pokładach i przedstawia bardzo liczne rudy, które w następujący sposób uszykować można:

Zelazo metaliczne . . . . .	{	Żelazo rodzime
	{	Żelazo meteoryczne.
Rudy tlenowe . . . . .	{	Tlenik bezwodny
	{	Wodan tleniku
	{	Tlenek magnetyczny.
Rudy siarczane . . . . .	{	(Piryty żółte i białe
	{	Piryty magnetyczne
	{	Siarczany.
Rudy fosforowe i arsenowe . .	{	Fosforany
	{	Arsenki
	{	Arseno-siarki.
	{	Arseniany.
Rudy krzemionkowe . . . . .	{	Krzemiany rozmaite.
Rudy węglane . . . . .	{	Węglany
	{	Szczawiany.
Rudy o kwasach metalicznych.	{	Chromiany
	{	Tungstany
	{	Tytaniany.

Żelazo rodzime znajduje się w niektórych miejscowościach; miewa gęstość rozmaitą, nie zawiera żadnego metalu obcego, tylko małe ilości arsenu i grafitu.

Żelazo meteoryczne napotyka się w wielu miejscowościach, czasami w znacznych massach. Zawiera zawsze nikiel, czasami kobalt i chrom, rzadziej molibden i miedź.

Związki siarkowe, fosforowe i arsenowe nie mają żadnego znaczenia w dozywaniu żelaza metalicznego, bo postępowanie niezbędne przytém byłoby zbyt długie, zbyt kosztowne, a żelazo z nich otrzymane niskiej wartości.

Tu więc zajmujemy się tylko tlenkami i węglanami, z nich bowiem głównie żelazo korzystnie się otrzymuje.

§ 705. Nie wszystkie minerały zawierające w sobie metale mogą być użyte do otrzymania tych metalów; nie dosyć jest bowiem, aby związek jakiś zawierał pewien metal, potrzeba nadto, aby metal ten korzystnie dał się z niego dla przedsiębiorcy wydobyć. Wartość mineralu pod tym względem zależy od realnej wartości metalu i od mniejszej lub większej łatwości, z jaką można go oddzielić od obcych, z nim połączonych materyj.

Ile razy związek rodzimy zawiera w sobie taką ilość metalu, że go zeń można korzystnie dobywać, tyle razy związek ten zowie się *rudą*. Jeżeli metal wielką ma wartość, jak złoto i srebro, to dosyć aby ruda zawierała go kilka tysięcznych, a dobywanie już jest korzystne. Jeżeli to jest miedź, to potrzeba, żeby jój było przynajmniej 10 na 100.

Co się żelaza tycze, to ponieważ metal ten jest bardzo tani, to ruda powinna zawierać go przynajmniej 25 na 100 i żelazo to powinno być tlenkiem; bo jeżeli ruda zawiera siarkę lub fosfor, to dobywanie daleko jest mniej korzystnym, jeśli chodzi o czysty metal.

Rudy żelazne przerabiane rzadko są węglanami, pospoliej są one tlenkami żelaza, jak oligist, hematyt czerwony, hematyt brunatny, tlenik gliniasty bezwodny i nakoniec wodan tleniku gliniasty. W Szwecyi najpospoliej przerabianą rudą jest tlenek magnetyczny, albo magnes sztuczny.

Co się żelaza spatycznego tycze, czyli węglanu tlenku żelaza, to zwykle jest on zmieszany z tlenkiem żelaza; zresztą w cieple rozkłada się on na kwas węglany i tlenek węgla, pozostawiając tlenek żelaza. Dobywanie więc żelaza z rud polega zawsze na redukcji tleniku żelaza zmieszanego z materjami ziemnymi, które nazywają *złożem* (gangue).

§ 706. Nim wyłożymy metody przy dozywaniu żelaza używane, zobaczymy wpierwój, jakim sposobem w laboratorjach oznacza się przybliżenie ilość tego metalu w danój rudzie, jak równie przyroda surowcu i zużli.

Oznaczenie to wykonać można dwoma sposobami: pierwszy, podobny niejako do dozywania fabrycznego, zowie się *próbą suchą*; drugi, wymagający użycia zwykłych odczynników, kwasów, alkaliów i odbywający się w niewysokiój temperaturze, stanowi *rozbiór drogą mokrą*.

Ażeby próba się udała, potrzeba nietylko, żeby żelazo stopić się mogło, ale nadto żeby materye zmieszane z tlenkiem żelaza mogły tworzyć pomiędzy sobą związki topliwe. Ztąd wynika konieczność domieszki do rudy materyj ułatwiających stopienie, a które z tego względu zowią się *roztopami*.

Idąc za przykładem P. Berthier, podzielimy materye żelaziste na pięć klass.

Pierwsza zawierać będzie materye czyste, albo prawie czyste.

Druga, materye, których złoże prawie całkowicie składa się z kwarcu.

Trzecia, materye zawierające krzemionkę i glinę, ale nie zawierające wapna.

Do czwartój należą materye żelaziste zawierające rozmaite zasady, jako to: magnezją, tlenek manganu, glinę, wapno, i t. p., ale które nie zawierają krzemionki.

Piąta nakoniec obejmuje materye żelaziste zawierające wspólnie krzemionkę i rozmaite zasady.

Jasną ztąd jest rzeczą, że do materyi żelazistój dodawać należy roztopów rozmaitej przyrody, a to stosownie do tego,

czy należy do jednej lub drugiej klasy. Materye pierwszej i ostatniej klasy nie potrzebują dodawania żadnego roztopu. Materye zawierające krzemionkę i glinę wymagają materyi wapiennej. Przeciwnie zaś bogate w wapień a w krzemionkę ubogie, wymagają domieszki kwarcu lub gliny.

To założywszy, zobaczymy teraz w jaki sposób odbywa się próba rudy żelaznej.

§ 707. W tym celu użyć można albo glinianych ogniotrwałych tyglów, albo grafitowych, albo nakoniec innych tyglów, wyłożonych węglem. Surowiec nie przystaje nigdy do tyglów nagich, ale zuzel silnie do nich przystaje i wtedy bardzo bywa trudno oddzielić go całkowicie, albo nakoniec zuzel roztopia pewną część materyi gliniastej tygla. W jednym i drugim razie, niepodobna ściśle oznaczyć wagi zuzła. Tygle wyłożone węglem nie przedstawiają téj niedogodności; guzik surowcu i zuzel oddzielają się tu zawsze całkowicie i wagę ich ściśle oznaczyć można. Prócz tego przedstawiają one dwie zalety; a mianowicie, że węgiel podtrzymuje ścianki tygla rozmiękczone pod wpływem wysokiej temperatury; i że żadna obca materya nie mięsza się z zuzlem.

Próba wykonywa się zwykle na 10 do 20 gramach materyi żelazistej: możnaby jej użyć do 50 gramów, jeśli otrzymany surowiec ma być dalszym poddany próbom dla zbadania przymiotów jego; ale próba w tym razie musi daleko dłużej w ogniu zostawać, niż próba zwyczajna.

Materya żelazista proszkuje się bardzo drobno, przesiewa przez jedwabne sito; następnie odważa się potrzebną ilość roztopu i mięsza bardzo starannie z materją próbowaną. Mięszanina ta następnie kładzie się do tygla, ubija porcelanowym tłuczkiem dla zrównania powierzchni i pokrywa warstwami proszku węgla ubijanemi. Tygiel wstawia się do pieca, ogień rozpala i utrzymuje przez godzinę, a następnie przez godzinę lub półtóry poddaje silnemu działaniu miecha, stosownie do tego, czy 10 czy 20 gramów materyi żelazistej użyto. Następnie pozwala wygasnąć ogniowi, a skoro tygiel ostygł, tłucze go się i wyjmuje guzik. Guzik się



waży, następnie oddziela się go od zuzła, co się łatwo uskutecznia przez lekkie uderzenie z wierzchu. Jeżeli znajdujemy małe kuleczki surowcu na powierzchni zuzła, to należy go sproszkować i dotykać proszek sztabką magnesową dla zabrania małych cząsteczek surowcu, które się do guzika dołączają; od wagi teraz całego guzika odejmując wagę surowcu tak ściśle oddzielonego, otrzymamy dokładną wagę zuzła.

Potrzeba następnie zauważyć postać całkowitego guzika, jak również charakteru surowcu i zuzła: a tym sposobem otrzymamy skazówki dotyczące przyrody materij zawartych w rudzie, a skazówki te kierować powinny przy robocie hutniczej.

Jedna próba nie wystarcza, potrzeba zrobić drugą. Jeżeli wypadki otrzymane dostatecznie się zgadzają, próbę można uważać za dobrą i otrzymane wypadki za ścisłe. Można jednak przy pomocy bardzo prostego postępowania, które tu treściwie wskażemy, oszczędzić sobie tej podwójnej próby.

§ 708. Przez wyprażenie rudy można oznaczyć ilość wody, kwasu węglanego i materij lotnych palnych w niej zawartych. Traktując daną wagę należycie sproszkowanej rudy kwasem octowym lub bardzo słabym kwasem azotnym, oznacza się ilość zawartego w niej wapienia czystego lub magnezyowego. Skoro kwasy już nie działają, pozostałość gotuje się z kwasem chlorowodornym wrzącym, a lepiej jeszcze z wodą królewską, która rozpuszcza żelazo i mangan, a reszta będzie kwarcem lub gliną zawartą w rudzie.

Po tych przygotowaniach, dodaje się do rudy najstosowniejszego roztopu i postępuje jakeśmy wyżej wskazali.

§ 709. Po daniu tych pierwszych pojęć, zajmijmy się teraz teorią robót metalurgicznych mających na celu przemianę tlenku rudy w żelazo.

Rudy zwyczajne są ścisłemi i spójnemi mieszaninami tleniku żelaza i gliny lub wapienia. Glina sama składa się ze znacznej ilości krzemionki, nieco glinki, kilka setnych tleniku żelaza i cokolwiek węglanu wapna. Gdybyśmy rudy

redukowali gazami, otrzymalibyśmy cząstki metalu rozsiiane w materji obojętniej, której obecność użycie metalu niepodobnym by uczyniła. Materje te jednak topią się w ogólności, a przynajmniej mogą się stać topliwemi w temperaturze, przy której samo żelazo jest ciastowate. Kując więc silnie masę, żelazo się skupia a materje obce, doprowadzone do topliwości, ze wszech stron się sączą.

Najpospolitszym złożem rud jest glina, materja nietopliwa do tego stopnia, że z niej tygle ogniotrwałe wyrabiają; gdybyśmy do krzemianu tego dodawali potażu lub sody, to otrzymywalibyśmy związek bardzo topliwy i tém toplwszy, im ilość dodanych zasad byłaby większą; ponieważ jednak potaż i soda są dosyć drogie, zastępuje się je więc pospolitszą zasadą, wapnem. Obecność wapna wywołuje utworzenie podwójnego krzemianu glinki i wapna, topliwego przy bardzo wysokiej temperaturze.

§ 710. Czasami dodanie wapna nie jest potrzebne, jeżeli ruda bardzo w tlenik bogata, zawiera niewielką tylko ilość złoża; w tym bowiem razie w wysokiej temperaturze pieców utworzy się bezpośrednio krzemian podwójny glinki i żelaza, związek bardzo topliwy. W tym więc razie, sama ruda posiada ilość zasady potrzebną do stopienia krzemionki. Krzemian podwójny wśród popiołów pieca tworzy zuzel szklisty; ale w miarę, jak krzemionka się nasycza, część tlenniku żelaza pozostająca w zetknięciu z węglem, redukuje się. Sposób ten oczywiście daje się zastosować tylko w tym razie, kiedy ruda bardzo jest bogata. Przy rudzie ubogiej, tlenik żelaza wystarcza zaledwie do nasycenia krzemionki i ilość zredukowanego żelaza byłaby nieznaczną. W tym więc razie potrzeba sobie radzić, jakeśmy wyżej powiedzieli, dodaniem wapna.

§ 711. W sposobie zwanym *katalońskim*, używanym jeszcze u stóp Pyreneów, w hrabstwie Foix, w Katalonii, można nie dodawać wapna, co tém jest korzystniejsze, że otrzymuje się krzemian toplwszy i że nie trzeba naprzód otrzymać surowcu a następnie z niego żelaza. Przyrząd uży-

wany jest dosyć prosty: przypomina on poniekąd urządzenie naszych zwyczajnych ognisk. W ziemi robi się zagłębienie, (fig. 176) tak nazwane dymarskie ognisko i napełnia paliwem a następnie pokrywa rudą, z wyjątkiem jednej części.

Fig. 176.



W tę część zagłębia się rura, przez którą silne miechy maszynami poruszane, pędzą powietrze w środek ogniska. Powietrze silnie wpychane w głąb tygła, zamienia najprzód węgiel w kwas węglany, ale gaz ten wkrótce zmienia się w tlenek węgla przechodząc przez wyższe warstwy węgla. Tlenek zawarty w rudzie redukuje się na metal częścią tego tlenku węgla, którego nadmiar płonie w zetknięciu z powietrzem. W wysokięj temperaturze, rozwijając się w tym przyrządzie, podwójny krzemian tworzący zuzel, topi się razem z żelazem i zlepia się przybierając postać ciastowatą.

Część tego zuzła ścieka przez otwór zrobiony w dolnej części tygła, druga zaś zostaje uwieczniona w gębczastej masie metalu.

Massę tę nakoniec, zwaną *dulem*, poddaje się pod ciężki młot poruszany wodnym motorem lub machiną parową. Materye obojętne sączą się porami przy kuciu dula. Ponieważ temperatura tego dula bardzo jest wysoka, to go długo kuć można nim ostygnie. Następnie dul się rozbija za pomocą tego samego młota i klinów żelaznych na tak zwane *szerble*, które przenoszą się w razie potrzeby do pieca i wykuwają następnie na sztaby.

§ 712. Jeżeli materyał opałowy zbyt jest drogi a ruda zbyt uboga, niezbędnym się staje zupełnie inny sposób. W tym razie, potrzeba usunąć materye obojętne bez straty żelaza, a jednak trzeba je uczynić topliwymi. Sposoby, których się wtedy używa zależą od przyrody rudy, której skład oznaczyć można albo przez rozbiór ścisły, albo przez redukcją w tyglu na małą skalę jak to wskazaliśmy w § 707. Przypuśćmy, że krzemionka nie jest nasycona gliną, potrzeba wtedy dodać roztopu wapiennego: w tym celu użyje się węglanu wapna, który przy wysokięj temperaturze pieców przechodzi w wapno i łączy się z krzemionką tworząc krzemian podwójny topliwy. Jeżeli przeciwnie złożę rudy jest wapienne, dodaje się stosownęj ilości roztopu glinianego.

Jeżeli ruda nie jest bogatą a zetknięcie z gazami redukującymi przez czas dłuższy trwać musi, to potrzeba użyć pieców wyższych jak przy metodzie katalońskięj i miechów silniejszych.

Od VIII wieku w Styryi, w Niemczech, w Szwecyi, w Alzacyi zaczęto do wytapiania żelaza używać piramid uciętych stojących na szerszēj podstawie. Późniēj, piramidę tę zastąpiono dwoma stożkami złączonemi szerszą podstawą. Przez część wyższą, zwaną *wylotem*, nakładano rudę i materyał opałowy. Po dwunastu godzinach roboty, wyjmowano masę przez otwory służące dla działania miechów. Piec wyróżniał się z wielką stratą czasu i materyału opałowego.

Otrzymane tym sposobem produkta były bardzo rozma-



te i w małej ilości; raz otrzymano żelazo, to znów stal lub surowiec.

W IX wieku hutnictwo żelaza rozszerzyło się ku północy, pojawiło się w Czechach, Saksonii i na Harcu.

Fabryki żelaza w Hiszpanii i Niderlandach kwitnęły w X wieku.

Nie można oznaczyć ściśle czasu i kraju, w którym powyższe przyrządy na piece wielkie zmienione zostały. W Anglii odlano już dużo armat żelaznych w XVI wieku (w 1547) niezawodną więc jest rzeczą, że już piece wielkie znano.

Użycie koksu do pieców wielkich datuje od 1720. Sturtevant otrzymał w 1612 roku przywilej na użycie tego paliwa. Podobne przywileje udzielono Ravensonowi w 1613 i Dudleyowi w 1619; ale prawie jeszcze wiek upłynął, nim topienie rud żelaznych w wielkich piecach koksem, uwieńczone powodzeniem zostało. Odkrycie to przeszło z Anglii do Szląska w 1795.

We Francyi, pierwszy piec do żelaza na koksie idący, datuje od 1781.

W 1784 zrobiono w Anglii pierwsze próby rafinowania żelaza w piecach płomiennych na węglu kamiennym.

§ 713. Zastanówmy się teraz szczegółowo nad przyrodą zjawisk chemicznych w *wielkich piecach* (fig. 177) i zobaczmy, jak ,dzięki znakomitym badaniom P. Ebelmen, teoria ich jest prosta.

Zawartość wielkiego pieca składa się z czterech oddzielnych, jedna za drugą idących części, mających prostopadłą za oś wspólną (fig. 178, 179 i 180. Tab. VII), częściami temi są:

- 1) *Szyb* pieca C.
- 2) *Spadki* albo *raszty* E.

Dwie te części mają postać dwóch kłoców ostrokągowych zrosniętych najszerszą swoją podstawą i połączonych lekką krzywizną; téj części pieca dają nazwę *przestronu* V. Bezpośrednio niżej rasztów znajdują się:

3) *Słup O.* komora postaci pryzmatycznój lub walcowej; do niższej jęj części wchodzi dysze O miechów dostarczających powietrze do pieca.

Fig. 154.



4) Nakoniec *Skrzynia c*, niżej dysz się znajdująca, zbiera zuzle i surowiec pochodzący z redukcji rudy.

Przez wylot *G* właśnie, otwór zrobiony w górnej części szybu pieca, wsypuje się mieszaninę rudy, roztopu i paliwa, a przez spód słupa wchodzi powietrze niezbędne do palenia. Węgiel w tym razie gra potrójną rolę: pierwsza

jego część wywiązuje ciepło potrzebne do chemicznego działania i stopienia ciał; druga część, przechodząc w stan tlenku węgla stanowi działacz redukujący, który do stanu metalicznego żelazo sprowadza; na koniec trzecia łącząc się ze zredukowanym metalem, zamienia go na surowiec topliwy.

Ztąd wynika, że w piecu wielkim, kiedy jest w biegu, ciągle dwa prądy krążą: jeden wstępujący, gazowy, składający się u wejścia z powietrza atmosferycznego i pary wodnej, a przy wyjściu, z azotu, z wszystkich materyj, które się wydzieliły z rudy, z roztopu i z paliwa, jedném słowem, z wszystkich produktów spalania; drugi zstępujący, utworzony naprzód z materyj stałych, a ostatecznie z płynnych rozdzielających się na zuzel i surowiec.

§ 714. Wskażemy naprzód sposoby, jakich P. Ebelmen używał dla wyznaczenia składu chemicznego gazów stanowiących prąd wstępujący na rozmaitych miejscach wysokości, a następnie jak za pomocą faktów przez tego chemika spostrzeżonych możemy prosto i jasno wyprowadzić teoryę pieców wielkich.

Wielka zachodzi trudność w czerpaniu gazów z pewnych danych wysokości pieca przebieganego przez prąd gazowy wstępujący; z tém wszystkiém dokonywamy tego za pomocą w każdą z tych części i utrzymując tam przez czas stosowny rurkę wsysającą gazy a zrobioną ze stosownego materiału wedle temperatury, jaką ma wytrzymać. Tak w wylocie, w szybie, wśród rasztów, można czerpać gazy za pomocą rury żelaznej, kiedy w dolnej części słupa, blisko dysz, należy użyć rury porcelanowej lutowanej, zabezpieczonej od bezpośredniego działania ognia podwójną powłoką żelaza i gliny ogniotrwałej, a nawet pomimo tego trzeba czasami zmniejszać ilość wpychanego miechami powietrza.

W doświadczeniach P. Ebelmen, rura wsysająca znajdowała się zawsze w połączeniu z rurą napelnioną pumeksem zlanym kwasem siarczanym, który dawał wagę pary wodnej zawartej w gazach.

Gaz osuszony wchodził do gazometru nad rtęcią, zawierającego około 1600 centymetrów sześciennych, albo do odbieralnika napełnionego wodą pokrytą warstwą oleju dla uchronienia gazu od zetknięcia z wodą. Osuszony gaz przechodził przez aparat kulkowy Liebiga, w którym pozostawiał swój kwas węglany, a następnie przez tlennik miedzi do czerwoności ogrzany; węgiel i wodór tworzyły wtedy kwas węglany i wodę, którą można było zebrać i zważyć. Azot oznaczany był bezpośrednio.

§ 715. P. Ebelmen mógł się przekonać, że gaz z pieców wielkich w najbardziej złożonym swym stanie zawiera: parę wodną, kwas węglany, tlenek węgla, wolny wodór i azot; i że w razie dodawania do węgla drzewa, znajduje się nadto kwas octowy i węglowodorki.

W następującej tablicy wskażemy średni skład gazów z rozmaitych wysokości pieca wielkiego na koksie idącego.

*Skład gazów z pieca na koksie.*

	Przy dyszy.	o 0m,67 nad dyszą.	W przestronie.	W polowie szybu.	W wylocie.
Kwasu węglanego	8,11	0,16	0,17	0,68	7,15
Tlenku węgla . .	16,53	36,15	34,01	35,12	28,37
Wodoru . . . . .	0,26	0,99	1,45	1,48	2,01
Azotu . . . . .	75,10	62,70	64,47	62,72	62,47
Summa	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Rzut oka na te liczby pozwoli nam zdać sobie dokładną sprawę z ruchu powietrza w piecu wielkim i ze zjawisk chemicznych, jakie w nim zachodzą.



Powietrze wchodząc przez dyszę pali węgiel i tworzy kwas węglany wywiązując znaczną ilość ciepła. Kwas ten węglany w miarę wznoszenia się w słupie i rasztach spotykając rozszarzony węgiel, przechodzi w tlenek węgla, a w skutek téj przemiany następuje współcześnie znaczne pochłonięcie ciepła. Tlenek węgla napotykając w wyższej części rasztów i w szybie tlenek żelaza dostatecznie ogrzany, redukuje go przechodząc znowu w kwas węglany. Gaz ten więc spotykamy w dwóch kończynach pieca: na dole, wynika on z bezpośredniego spalania węgla kosztem tlenu powietrza; u góry, ze spalania tlenku węgla kosztem tlenu z tlenku żelaza.

Jeżeli teraz śledzić będziemy prąd zstępujący, widzimy, że w górnej części ruda wysycha, traci wodę, ale się nie zmienia; dosięgłszy w niższej części temperatury dostatecznej, redukuje się tlenkiem węgla, który przechodzi w kwas węglany zwiększający ilość kwasu węglanego zawartego w roztopie. W téj części przyrządu ruda średnio traci, wedle badań Ebelmena,  $\frac{2}{3}$  swego tlenu przez działanie tlenku węgla, a  $\frac{5}{3}$  pozostałego, od rasztów aż do dyszy przez wpływ bezpośredni węgla. W rasztach wapno zaczyna działać na złożę, a zarazem żelazo zredukowane przechodzi w surowiec łącząc się z węglem i małemi ilościami krzemu. Surowiec ten, zmieszany z krzemianami, przychodzi do słupa, gdzie panuje najwyższa temperatura; w tym właśnie pasie, w którym tworzy się kwas węglany, odbywa się i stopienie całkowite; materye, przychodząc do skrzyni, rozdzielają się stosownie do swych względnych gęstości, surowiec zajmuje spód, zuzel zaś spływa na powierzchnię, i nakoniec przelewa się z pieca przez *babkę* D, kamień ogniotrwały ociosany w przymat, znajdujący się niżej i nieco naprzód ściany słupa, zwanój *krzyżakiem* T.

Powiedzieliśmy dopiero, że część tlenku żelaza rudy nie ulega redukcji przez tlenek węgla w szybie i dopiero w rasztach redukuje się bezpośrednio węglem.

Pochodzi to ztąd, że ładunek nie schodzi w piecu zupeł-

nie regularnie, że miewają miejsce tak nazwane spady rudy, że więc część rudy przybywa do rasztów nim się zetknie z tlenkiem węgla. Tlenek ten żelaza łączy się wtedy z krzemionką a pod tą postacią potrzebuje do swój redukcji znacznej temperatury i udziału węgla. Fakt ten wykazuje się obecnością pewnej ilości tlenku węgla tworzącego się w bliskości dysz, a którego obecności w tej części przyrządu innym sposobem objaśnić nie można, jak działaniem węgla na zuzel.

§ 716. Jeden z najciekawszych faktów występujący przy tych odczynach, jest nagłe niżenie temperatury w piecu w skutek zamiany kwasu węglanego w tlenek węgla.

Według Ebelmena, przestrzeń, w której wywięzuje się najwyższa temperatura, jest bardzo mała, a to z powodu szybkości zamiany kwasu węglanego w tlenek węgla. Wynika ztąd nagłe i znaczne ostudzenie, które łatwo sobie objaśnić.

W rzeczy samej, wedle Dulong'a,

1 litr pary węgla płonąc daje 2 litry

CO<sub>2</sub> i wydziela . . . . . 7858 jednostek ciepła.

2 litry tlenku węgla paląc się dają

również 2 litry CO<sub>2</sub> i wydzielają. 6260 jednostek ciepła.

Przechodząc w tlenek węgla, 1 litr

pary węgla wydał więc tylko . . 1598 jednostek ciepła

czyli  $\frac{1}{5}$  całej ilości ciepła.

Zobaczmy teraz, jaka będzie temperatura gorenia kwasu węglanego i tlenku węgla, kiedy węgiel płonie w powietrzu.

Ponieważ temperatura gorenia związku jest podwyższeniem temperatury jakicby utworzył związek gdyby wszystko ciepło wywiązane przy łączeniu się dwóch jego pierwiastków użyte było do podwyższenia jego temperatury, będzie więc ona równą ilości wywiązanego ciepła (zmierzonego kalorymetrem), podzielonej przez iloczyn z cieplika gatunkowego przez masę tego związku.

Mamy zaś:

Ciepłik gatunkowy kwasu węglanego . . .	0,221
Ciepłik gatunkowy tlenku węgla . . . . .	0,288
Ciepłik gatunkowy azotu . . . . .	0,275
1 litr tlenu waży . . . . .	1,436
1 litr azotu waży . . . . .	1,263
1 litr pary węgla waży . . . . .	1,077
1 litr kwasu węglanego waży. . . . .	1,975
1 litr tlenku węgla waży . . . . .	1,257

Na tej zasadzie, przy utworzeniu kwasu węglanego za pomocą powietrza:

1 litr pary węgla ważący . . . . .	1,077
zużywa . { 2 litry tlenu	12,490
{ 7 <sup>lit</sup> ,615 azotu } które ważą . . .	<u>13,567</u>

Produkta spalenia są:

		Ilość ciepła, jaką gaz zabiera ogrzewając się na 1°
Kwas węglany	3,950.	0,873
Azot . . . . .	9,617	2,645
	<u>13,567.</u>	<u>3,518.</u>

Temperatura więc gorenia będzie

$$\frac{7858}{3,518} = 2232^{\circ}$$

Jeżeli z tą samą ilością powietrza tworzy się tylko tlenek węgla, będziemy mieli

2 litry pary węgla ważące . . . . .	2,154
9 <sup>lit</sup> ,615 azotu ważących . . . . .	12,490
	<u>14,644.</u>

Które wydadzą:

		Ilość ciepła, jaką gaz zabiera gr ogzewając się na 1°
4 litry tlenku węgla ważące	5,027	1,448
7 <sup>lit</sup> ,615 azotu ważących . .	9,616	2,655
	<u>14,644</u>	<u>4,093</u>

Temperatura gorenia w tym razie będzie  $\frac{3196}{4,093} = 780^{\circ}$

Widzimy więc, że temperatura zniży się od 2232 do 780 stopni w skutek przemiany kwasu węglanego w tlenek węgla w strumieniu powietrza piec przebiegającego. Spalenie połowy węgla naprzeciw dyszy wywołuje więc ogromną temperaturę, kiedy spalenie drugiej połowy sprowadza znaczne pochłonięcie ciepła utajonego i odpowiednie niżenie temperatury ogniska.

W piecach wielkich na koksie idących, część przyrządu, w którym odbywa się zupełna przemiana tlenu w tlenek węgla zdaje się być bardziej oddaloną od dyszy, niż w piecach na węglu drzewnym. Słupy tych ostatnich bywają w ogóle mniej wysokie, jak w piecach na koksie. Najważniejszym powodem ostudzenia gazów jest więc tworzenie się tlenku węgla. Odpędzenie z rudy kwasu węglanego i wody, odbywające się w różnych wysokościach szybu wywołuje również znaczne pochłonięcie ciepła utajonego, dotąd jeszcze nie wyznaczone.

§ 717. Widzieliśmy wyżej, że większa część tlenku żelaza redukuje się w szybie bez uszczerbku węgla, druga zaś część zużywa go mniej lub więcej. Badania Dulong'a i to nam objaśniają.

W rzeczy samej fizyk ten zauważył, że przy spalaniu żelaza w tlenie, 1 litr gazu tego wywiązuje 6216 jedności ciepła. Tlenek żelaza tracąc tlen swój pochłonie niezbędnie wszystko ciepło podczas związku uwalniane. Utai się tu więc 6216 jedności ciepła.

Jeżeli przypuścimy teraz, że redukcya odbywa się przez przemianę tlenku węgla w kwas węglany, co ma miejsce w całej wysokości szybu, to znajdziemy, że 2 litry tlenku węgla łącząc się z 1 litrem tlenu wywiązują 6260 jedności ciepła, liczbę prawie równą pierwszej. Można więc podług tego dopuścić, że redukcya tlenku żelaza tlenkiem węgla odbywa się bez jawnego podwyższenia temperatury.

Co innego zachodzi, jeżeli redukcya odbywa się węglem z powstawaniem tlenku węgla. W tym razie 1 litr tlenu, dla zamienienia 1 litru pary węgla w 2 litry tlenku węgla, wy-



dziela tylko 1598 jedności ciepła, z kąd koniecznie wnioskować wypada, że 4618 jedności ciepła utaja się przy redukcji tlenku żelaza na żelazo metaliczne. Prócz tego spala się współcześnie, 1 litr pary węgla. W tym więc razie, podwójne zużycie węgla ma miejsce: pierwsze niezbędne dla zwrócenia piecowi 4618 jedności ciepła utajonych; drugie dla utworzenia 2 litrów tlenku węgla.

Z rud żelaznych, jedne, jak wodany tlenniku ziarniste o złożu gliniastém lub wapienném, całkowicie redukują się tlenkiem węgla; drugie, jak tlenniki bezwodne i krzemiany, wymagają bardzo wysokiéj temperatury; redukcji ich nadto towarzyszy utworzenie tlenku węgla. Te ostatnie używają zatém więcej węgla.

§ 718. Rozmiar pieców wielkich zależy od tego, czy idą na węglu drzewnym, czy na koksie. W pierwszym razie, zwykle dają im wysokość 10 metrów od dna skrzyni do wylotu; mają one zwykle tylko dwie dysze. W drugim razie, wysokość ich dochodzi do 15 lub 18 metrów; a prócz tego (fig. 180. Tab VII) wiatr wchodzi do nich przez trzy dysze.

Używając węgla drzewnego, starają się otrzymać zuzel jak najbardziej topliwy; wtedy stosunek roztopów i rudy zachowuje się taki, aby tlen zasad połączonych miał się do tlenu krzemionki, jak 2 : 3. Jeżeli węgiel drzewny zastępuje się koksem, potrzeba wtedy, nawet przy tych samych rudach, zwiększać stosunek roztopu, jakkolwiek tym sposobem zmniejsza się znacznie topliwość zuzli. Pochodzi to ztąd, że ponieważ koks zawsze prawie zawiera piryty, tworzyłyby się więc siarek żelaza, który przechodząc do surowcu, psułyby dobroć jego. Jeżeli zaś używamy nadmiaru wapna, to siarka przechodzi całkowicie w siarek wapnia, który rozpuszcza się w zuzlu i wtedy niema obawy, żeby surowiec w sobie siarkę zawierał. Lecz ponieważ zuzel wtedy mniej jest topliwy, potrzeba wywiązać większą ilość ciepła w piecach podobnych. Ponieważ przy téj wysokiéj temperaturze, żelazo w obecności węgla rozkłada krzemionkę, wynika ztąd niezbędnie, że surowiec otrzymany z pieca ko-

ksem idącego bogatszy jest w krzem, niż surowiec z pieca na węglu drzewnym. Jakkolwiek piec jest prowadzony, skoro w skrzyni zbierze się dostateczna ilość surowcu, wtedy osobnym drągiem przebija się *otwór spustowy*, który podczas biegu pieca zamknięty był gliną, metal stopiony wypływa w przedziały w piasku zrobione, i przybiera postać półwalcową, stanowiąc tak zwane *gesi* i *gąski* wedle wymiaru.

## S U R O W I E C .

§ 719. Surowiec otrzymywany w piecach wielkich nie zawsze jest jednakowy; dwa główne jego przedstawiają się typy, surowiec szary i surowiec biały.

Surowiec szary posiada barwę ciemno-szarą do jasno-szarą; jest on miękki, daje się obrabiać pilnikiem i kuć bez kruszenia.

Surowiec biały posiada blask metaliczny i czasami srebrzystą barwę; wbrew poprzedniemu, jest twardy, pilnik go bierze z trudnością, a pod uderzeniem łatwo się kruszy.

Odróżniają jeszcze surowiec pstry, ale ten jest tylko mieszaniną surowcu białego i szarego i posiada własności jednego i drugiego.

Surowiec szary z powodu swoich własności używa się na wyrób wszystkich przedmiotów, które na uderzenia wystawione być mają. Otrzymuje się je za pomocą *odlewania*. Odlewy dokonywają się z pierwszego lub drugiego stopienia; w pierwszym razie surowiec z pieca wielkiego wprost wpuszcza się w formy z piasku: tym sposobem odlewają się wielkie przedmioty, jak rury wodociągowe i t. p. Jeżeli chcemy otrzymać przeciwnie niewielkie przedmioty, które odznaczają się większym wykończeniem, wtedy surowiec topi się w niewielkich piecykach kupolowych, zwanych *kupolkami* albo w piecach płomiennych. W tym razie, albo suro-

wiec wprost spuszcza się w formy, albo czerpie żelaznemi czerpakami i nalewa w stosownie przygotowane formy.

Nie każdy surowiec daje się drugi raz przetapiać, musi on koniecznie być w węgiel bogaty, inaczej traci wiele ze swęj topliwości, przechodząc częstkowo w żelazo.

Biały surowiec idzie na wyrób miękkiego żelaza w sztabach. Najlepszy do tego celu, ale też i najrzadszy, jest to surowiec biały krystaliczny. Jest on nadzwyczaj twardy i przedstawia się pod postacią łuszczyk błyszczących; służy szczególniej do wyrobu stali. Zwyczajny biały surowiec jest zwykle drobnoziarnisty. Zawiera on często mangan i 2 do 5 procentów węgla. Jeżeli piec daje surowiec szary, można z tego pieca otrzymać dowolnie i surowiec biały, powiększając znacznie ilość rudy; wtedy mówimy, że otrzymujemy go z nadmiaru rudy. Można również przerobić surowiec szary na surowiec biały przez szybkie ostudzenie. W tym celu w chwili odlewu gęsi, rzuca się na nią z wierzchu woda, surowiec wtedy stygnie bardzo szybko i staje się białym. Zmiana ta objaśnia nam różnicę, jaka zachodzi pomiędzy temi dwiema odmianami surowcu.

W rzeczy samój, badając szkłem powiększającym odłam szarego surowcu, spostrzegamy, że barwa jego pochodzi od mnóstwa łuszczyk czarnych rozsianych w całej jego massie, które są niczém inném, jak grafitem; przeciwnie surowiec biały, przedstawia wskrós jednorodną barwę, tak, iż powiedzieć można, że w surowcu szarym, część węgla znajduje się tylko zamieszana mechanicznie, kiedy w białym surowcu wszystek węgiel jest albo w związku, albo rozpuszczony. Nie więc łatwiejszego, jak objaśnienie powstawania białego lub szarego surowcu w powyższych okolicznościach. Powinowactwo żelaza do węgla znacznie wzrasta z temperaturą, tak, że im temperatura jest wyższą, tém więcej żelazo węgla rozpuścić może. Kiedy oziębienie jest powolne, to żelazo pozostaje w związku z taką tylko ilością węgla, jaką może mieć przy sobie w tej temperaturze, ustępuje więc część węgla i przy powolném stygnięciu osadza go w łusz-

czkach krystalicznych. Przeciwnie, przy surowcu białym, jeżeli ostudzenie jest nagłe, to węgiel wydzielić się nie może i wszystek w rozpuszczonym stanie pozostaje. W piecach wielkich co chwila widzimy podobne zjawiska. Ponieważ niepodobna utrzymać jednostajnej temperatury, powinowactwo więc żelaza do węgla zmienia się w każdej chwili, tak że często w szparach pieca osiadają krystaliczne łuszczyki grafitu, które nawet czasami do znacznych dochodzą wymiarów.

Powiedzieliśmy wyżej, że można dowolnie otrzymać surowiec biały lub surowiec szary, stosownie do powolnego lub nagłego oziębienia, tak, że przechodzenie jednej z tych odmian w drugą, wiąże się z warunkami hartowania i odhartowania. Wszelako, jeżeli surowiec zawiera siarkę, fosfor i mangan, często bywa białym, nawet po bardzo powolnym ostudzeniu. Czysty więc tylko surowiec przekształca się w sposób powyższy.

§ 720. Najniższa temperatura daje surowiec w węgiel najbogatszy, a najuboższy w krzem i metale ziemne. Najwyższa przeciwnie temperatura daje surowiec bardzo krzemionkowy i mniej w węgiel bogaty.

Łatwo sobie objaśnić te zmiany, bo redukcya żelaza wobec węgla tworzy naprzód węgiel żelaza. Ten z kolei działa na krzemionkę i tlenki ziemne stanowiące część zuzła w miarę, jak temperatura się podwyższa. Ztąd wynika tlenek węgla, który się wydziela, a krzem i zredukowane metale wchodzą w związek z surowcem nie zredukowanym i skład jego zmieniają.

Bardzo topliwy zuzel pozwala otrzymać tylko surowiec biały, co łatwo pojąć, bo z powodu swój topliwości, materia nie może w najgorętszej części pieca tak długo zostać, żeby się utworzył surowiec szary.

Surowiec ma rozmaite przymioty, stosownie do tego, czy otrzymany został na węglu drzewnym, czy na koksie.

Pierwszy zowie się *surowcem węglodrzewnym*, drugi *surowcem koksowym*.



Ponieważ węgiel drzewny, zawiera tylko, jako obcą materję, potaż, nie działający na żelazo, wszelki więc surowiec węglodrzewny przymioty swoje czerpie z rudy. Jeżeli ruda jest czysta, to surowiec z niej otrzymany jest czystym spiżem węgla i żelaza; jeżeli zaś ruda przeciwnie zawiera obce ciała, mogące podczas odczynu łączyć się z żelazem, to otrzymany surowiec będzie miał własności od tych ciał zależne.

Kiedy piec idzie na koksie, to jest na węglu zmieszanym z rozmaitemi ziemiemi i z pirytem, to jakkolwiek ruda jest dobrą, wszelako otrzymany z niej surowiec będzie różnorodnym spiżem o własnościach zupełnie różnych od własności czystego spiżu.

Zkądkolwiek pochodzą obce ciała, zmieniające własności surowcu, to liczba tych ciał w ogóle dosyć jest ograniczona i najczęściej sprowadza się do:

Krzemu,  
Fosforu,  
Siarki,  
Miedzi,  
Arsenu.

Każdy surowiec zawiera krzem, dla tój prostej przyczyny, że choćby ruda wcale nie zawierała krzemu, albo bardzo tylko mało, zawsze go się dodaje pod postacią krzemionki, dla uczynienia zuzła topliwszym w piecu wielkim.

*Krzem* nie psuje surowcu, jeżeli w bardzo małej doń wchodzi ilości. Jeżeli surowiec przerabia się na żelazo, to obecność krzemu wpływa tylko na stratę wynikającą z wydzielenia jego w postaci krzemionki podczas rafinowania.

Kiedy surowiec, jak np. z Danemora (w Szwecyi), jako obcą materję, zawiera niewielką tylko ilość krzemu, to surowiec taki *biały* jest blaszkowy, zbity i bardzo twardy; *szarzy* nie kruszy się, ale rozdziera pod kafarem. Surowiec taki uważać należy jako jednostkę porównania wszystkich nnych gatunków surowcu.

Skoro ilość krzemu powiększa się, wtedy wytrzymałość surowcu maleje, jak to zwykle ma miejsce w spizach żelaza i węgla przy obecności trzeciej materji. Ztém wszystkiém rzec można, że gdyby tylko przy fabrykacyi żelaza chodziło o obecność krzemu, nie mielibyśmy wcale złego żelaza.

*Fosfor*, w małej ilości w surowcu, robi go topliwszym i opóźnia nagle jego skrzepnienie; to objaśnia, dla czego surowiec z Szampanii, zawierający zawsze nieco fosforu, używa się z taką korzyścią na wyrób rozmaitych przedmiotów, do domowego służących użytku. Ale jeżeli z jednej strony fosfor udziela surowcowi bardzo pożądanęj własności dłuższego zatrzymywania utajonego ciepłika przy krzepnięciu, z drugiej znowu robi go kruchojszym i nie dającym się użyć na wyrób przedmiotów znacznej wymagających wytrzymałości.

*Siaraka*, jeżeli w małej ilości znajduje się w surowcu, robi go również topliwszym, ale wbrew fosforowi, przyspiesza skrzepnienie surowcu przy powolném stygnięciu. Dla tego też surowiec zawierający siarkę, hartuje się nawet w formach z piasku, co zdaje się niewątpliwie wskazywać, że obecność obcych materj w surowcu wyłącznie wpływa na węgiel. W rzeczy samęj, jeżeli surowiec zawierający fosfor zostanie stopiony i nagle ostudzony, to węgiel, który bez fosforu, wydzieliłby wszystek ciepłik utajony, w pierwszym razie przechodzi tylko w stan miękki, jeżeli hartowanie nie było zbyt gwałtowne. Z drugiej strony, w surowcu zawierającym siarkę, stopionym i powolnie ostudzonym, węgiel, który zwykle nie może krystalizować, bo nie może w jednę chwilę uwolnić dostatecznej ilości ciepłika utajonego, krystalizuje wszelako i daje surowiec biały.

Nie siląc się na zgłębianie téj tajemnicy, któreby nas powiodło do uwag zbyt odległych od traktowanego przedmiotu, powiemy tu tylko, że działanie fosforu na węgiel w chwili jego krzepnięcia, objawia się osłabieniem jego siły promieniowania; przeciwnie, działanie siarki na węgiel w czasie jego krzepnięcia, objawia się zwiększeniem jego siły promieniowania.

*Miedź*, w małej ilości w surowcu, szkodzi tylko o tyle, o ile surowiec ma iść na wyrób żelaza. Przy odlewach, jeden procent miedzi robi surowiec twardszym, co mu daje większą wytrzymałość na działanie kwasów i na tarcie.

Saubaudya obfituje w rudy w ogóle czyste, ale tu i owdzie z domieszką pirytu miedzianego. Surowiec, stal i żelazo z najczystszych rud tych otrzymane, są wyborne; wszelako, jeżeli obecność 0,004 siarki i 0,004 miedzi nie wpływa wcale na dobroć surowcu, to bardzo jasno objawia się w stali i żelazie walcowaniem, płaskiem i polerowaniem, przez rysy, które najlepiej porównać się dadzą z potraskaniem polewy na fajansie.

*Arsen*, w małej ilości w surowcu, odgrywa prawie tę samą rolę, co miedź; nie szkodząc mu znacznie, robi go wszelako niezdatnym na żelazo lub stal. Obecność arsenu w surowcu objawia się zawsze wydzieleniem charakterystycznej czosnkowej woni za ogrzaniem do czerwoności.

Surowiec, uważany jako materiał surowy na odlewy, musi zadosyć czynić wielu warunkom zależnym od przeznaczenia odlewanych przedmiotów.

W ogólności, surowiec na odlewy powinien być dosyć topliwy i nie krzepnąć zbyt szybko, skoro wlany w formy zostanie. Dla tego na odlewy brać potrzeba surowiec bogaty w węgiel i bardzo mało zawierający siarki.

Kiedy przedmiot odlewany ma znosić uderzenia i wstrząśnienia, jak blaty zwrotowe na kolejach żelaznych, siodełka szyn, zazębienia, mufy i osie walców walcowni i t. p., wtedy chodzi koniecznie o wytrzymałość. Już zaś powiedzieliśmy, że surowiec szary jest wytrzymałym wtedy tylko, kiedy składowe jego pierwiastki są prawie wyłącznie tylko żelazem i węglem, co bywa tylko przy surowcu węglodrzewnym z bardzo czystej otrzymanym rudy. Jest wszelako wiele fabryk idących na koksie, które jednak dają surowiec szary wytrzymały i prawie czysty, a to z powodu czystości koksu, jak niemniej z powodu siły miechów.

Tak surowiec angielski z *Beaufort*, *Blenarvon*, *Lhomoor*, stanowi na północy Francyi główny materiał przeznaczony na odlewy przedmiotów, wymagających wielkiej wytrzymałości: mówimy główny, bo surowiec ten umyślnie jest bardzo w węgiel bogaty, aby go można było wielokrotnie przetapiać w piecach kupułowych i jest więc wytrzymały, jeżeli go się topi z okruciami surowcu aniżeli stopiczny sam przez się.

Surowiec z *Maubeuge* we Francyi, doskonale daje się użyć, sam, na odlew siodełek do szyn i blatów zwrotowych.

Surowiec z *Couillet* w Belgii, również używa się czysty na te same przedmioty.

Bez zaprzeczenia, surowiec koksowy, nie wyjmując angielskiego, gorszy jest od surowcu drzewnego z *Franche-Comté*, z *Allerard* i *Korsykańskiego*, ale jednak daje się użyć w wielu zastosowaniach i pozwala przez to wyższe gatunki surowcu przerabiać na wyborowe żelazo i stal.

Jeżeli przedmioty z surowcu odlane mają ulegać długiemu działaniu ognia przy temperaturze bliskiej ich stopienia, jak retorty gazowe lub skrzynki do glijowania blachy w naczyniach zamkniętych, wtedy bogactwo w węgiel jest przymiotem, który przed innemi trzeba mieć na względzie.

W rzeczy samej, surowiec taki, dla wielkiej ilości węgla, jaką zawiera, trudno zmienia się w biały, co jest rzeczą bardzo ważną, bo cząstkowe zahartowanie jest przyczyną spękania przy ostygnięciu; nadto surowiec podobny wytrzymałszy jest na ogień, niż każdy inny. Z surowcem bywa tak samo jak ze stałą i żelazem. O ile żelazo ma rozpuszczony w sobie węgiel, o tyle ogień nie działa na niego, nie w tém znaczeniu, żeby tlen powierzchni nie miał tu działać, jak na żelazo czyste, ale dla tego, że w miarę jak tlen rozpuszcza się w metalu, napotyka zaraz węgiel, z którym się łączy i wydziela pod postacią tlenku węgla.

Jeżeli surowiec przeznaczony na długie działanie ognia, musi być w węgiel bogaty, to nadto powinien również nie zawierać siarki, bo w danej chwili, siła krystaliczna siarki może wziąć przewagę nad dążnością nadmiaru węgla do



pozostawania w stanie miękkim. Surowiec jednak powyższy, może bez niedogodności zawierać fosfor i krzem, byle w tak małej ilości, że obecność ich w spiżu nie objawia się zbyt znaczném kurczeniem, które wywołuje szkodliwe puste wewnętrzne jamki.

Z tego cośmy tu powiedzieli wynika, dla czego niektóre gatunki surowcu z Szampanii odlane na piecyki i blaty do kuchni angielskiej, doskonale służą, pomimo temperatury czerwonej, na jaką są prawie ciągle wystawione; dla czego również inne gatunki surowcu z téj samej miejscowości, pochodzące z wielkich pieców, w których ruda redukuje się przy pomocy mieszaniny węgla drzewnego i *koks*, odlane na kaloryfery lub blaty kuchenne, pękają po kilku miesiącach, czasami po kilku dniach używania i złą dają opinię o ważnych tych wyrobach.

Jeżeli surowiec ma ulegać dopassowaniu i obrabianiu, musi koniecznie być jak najczystszy, w tym tylko bowiem razie dobrze poddawać się robotom będzie. Wtedy bardzo ważną jest rzeczą, aby nie był zbyt nawęglony, inaczej będzie bardzo kruchy; dla tego mieszanina surowcu bardzo nawęglonego i najczystsze z okruciami surowcu szczególnie się w tych razach nadaje.

Kiedy surowiec przeznacza się na wyrób przyrządów wystawionych na tarcie, jak czopy, walce do walcowania żelaza lub blachy, potrzeba wtedy, ażeby posiadał zarazem i wytrzymałość surowcu szarego i twardość białego. Obiedwie te współcześnie własności nadaje się walcem, odlewając je w czylach chłodnych, co się jednak w niektórych tylko dzieje razach; co się czopów tycze, to tylko przy czopach znacznych wymiarów podobny sposób zastosować się daje. Dla zadosyć uczynienia warunkowi wytrzymałości, używa się takiegoż samego surowcu, jak na wyroby ulegające uderzeniom i wstrząśnieniom; co się zaś gładkości powierzchni tycze, którą osiągnąć można tylko przy drobném i jednorodnym ziarnie, otrzymuje się ją nie pozwalając powolnie stygnąć wyrobom po ich odlaniu. W tym celu, na walce do

drobnój walcowni (*petit mill*) używa się korzystnie odlewania w cylach ogrzanych. Takie hartowanie czyłowe surowcu dostatecznie nawęglonego nie jest dość silne, aby miało ułatwiać krystalizacyą węgla, ani dość słabe dla ułatwienia krystalizacyi żelaza; ztąd wynika, że surowiec szary otrzymywany tym sposobem jest mieszaniną powierzchowną i prawie atomistyczną miękkiej stali i grafitu.

Jeżeli surowiec przeznaczony jest na wyrób podpór pionowych bez ich obrabiania, jak np. kolumn, podpór poziomych bez obrabiania, jakimi są np. belki i blaty, wtedy wyżej wymienione przymioty nie są koniecznymi i na takie wyroby może być użyty surowiec koksowy nie kurczliwy. Potrzeba tylko uprzednio wypróbować ten surowiec, tak pod względem wytrzymałości jego na zgniecenie, jak pod względem wytrzymałości na ugięcie. W ogóle jednak, trudno będzie użyć na takie odlewy surowcu zawierającego znaczne ilości siarki, tak dla łatwego przechodzenia jego niepotrzebnie w biały, jak i dla jamek, jakie dążność ta zawsze w jego wnętrzu wywołuje.

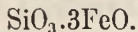
Tu mówiliśmy o przemianie tlenniku żelaza rudy w węgiel żelaza, załączając doń i surowiec; przedstawiliśmy główne własności ostatniego; zobaczmy teraz, w jaki sposób surowiec ten przerabia się na żelazo.

#### PRZEROBIECIE SUROWCU NA MIĘKKIE ŻELAZO.

§ 720. Przerobienie to odbywa się dwoma sposobami, zwanymi *fryszowaniem w ogniskach* i *fryszowaniem w piecach płomiennych*.

Pierwszy sposób daje bardzo miękkie żelazo, a więc bardzo dobrych przymiotów, ale bardzo drogie z powodu znacznej ilości rąk potrzebnych do przerobienia. Przerobienie to odbywa się w piecu nie różniącym się w swój istocie od pieca katalońskiego. Przestron pieca wypełnia się paliwem

i powoli podsyca całą siłą miechów. Skoro ogień jest w całej sile, wprowadza się w środek rozpalonego węgla i po nad otwór dyszy, gęś surowcową położoną na wałkach, dla łatwiejszego kierowania. Surowiec, jakśmy to wyżej widzieli, składa się wyłącznie z żelaza i węgla. jeżeli był otrzymany na węglu drzewnym, a z żelaza, węgla i krzemu, jeżeli był otrzymany na koksie. Skoro gęś jest w środku ognia, wkrótce się topi i spada kroplami pod wiatr dyszy; wtedy węgiel i krzem płoną, jak niemniej i część żelaza: tworzy się kwas węglany, który przechodzi wkrótce w tlenek węgla i kwas krzemny, który łączy się z utworzonym tlenkiem żelaza, tworząc krzemiany żelaza. Skład tych krzemianów jest zmienny, ale w ogóle odpowiada wzorowi



Jeżeli w zetknięciu z surowcem ogrzewa się krzemian więcej zasadowy, wtedy część tlenku redukuje się węglem i krzemem surowcu i krzemian schodzi do poprzedniego składu. Surowiec nawet może działać na ten ostatni krzemian, ale daleko trudniej, tak, że krzemiany tworzące się zawsze zbliżają się do powyższego składu. Na tym to prostym od-czynie opiera się zamiana surowcu na żelazo ciągłe.

Stopiony metal spada na dno skrzyni, krzepnie i coraz bardziej gęstnieje odwęglając się, co ztąd pochodzi, że żelazo daleko mniej jest topliwe, niż surowiec. Robotnik mieszka drągiem żelaznym masę tę dla jój skupienia; wtenczas powiadają, że żelazo się *zsiada*. Skoro już dosyć jest stopionego metalu, wtedy wyjmuje się gęś, powiększa współ-cześnie ciepło i wiatr, dla uczynienia materji płynniejszą, następnie drągami żelaznymi robotnicy podnoszą dul do wystawienia go na wiatr miecha; i to zowie się *wylamywaniem dula*. Skoro nakoniec żelazo dostatecznie jest przerobione, dul kładzie się pod młot poruszany machiną hydrauliczną, przewraca we wszystkich kierunkach, *młotuje* albo *cynguje*, poczem dzieli na *szerble* które na nowo się wygrzewają przed przekuciem na sztaby.

Żelazo tym sposobem otrzymywane bardzo jest dobre, ale znaczna jego ilość odpada. I tak ze 100 kilogramów surowcu średnio nie otrzymuje się jak 75 kilogramów żelaza kutego.

#### PRZEROBIECIE SUROWCU METODĄ ANGIELSKĄ.

§ 721. W Anglii postanowiono przerabiać surowiec sposobem, któryby pozwolił otrzymać w najkrótszym przeciągu czasu największą ilość żelaza, a mianowicie zastąpić węgiel drzewny węglem kamiennym; ulepszenie niezbędne w kraju, gdzie drzewo jest rzadkie i drogie, a węgiel kamienny bardzo obfity. Ale tu przedstawia się trudność; w rzeczy samej, jeżeli tu postępować będziemy jak w piecach wielkich, to jest układać paliwo i rudę kolejnymi warstwami, to siarek żelaza, który często znajduje się w węglu kamiennym, tworzyłby siarek żelaza, który przechodząc do surowcu, psułby żelazo. Przerobienie metodą angielską dzieli się podobnie, jak powyższa metoda, na dwa ustępy różne, z których drugi ma właśnie na celu sprowadzenie żelaza w stan metaliczny uwalniając je od zanieczyszczających materij, za pomocą samego płomienia bez zetknięcia z węglem.

Pierwsza robota zowie się *rafinowaniem*, druga *fujnowaniem* albo *pułlowaniem*.

Rafinowanie ma na celu wprowadzenie stopionego przez ciepło surowcu w strumień powietrza. Kropelki surowcu znajdując się w atmosferze utleniającej, tracą materje, które tlen spalić może, a mianowicie krzem i część węgla. Ponieważ surowiec, który się hartuje tym sposobem, otrzymuje się zwykle z wielkich pieców na koksie, zawiera więc dosyć wielką ilość tych materij. Krzemiany tworzące się przy téj robocie zbierają się w zuzle, których ciężkość gatunkowa jest mniejsza od ciężkości surowcu, które zatém spływają na wierzeh roztopionego metalu. Skoro paliwo

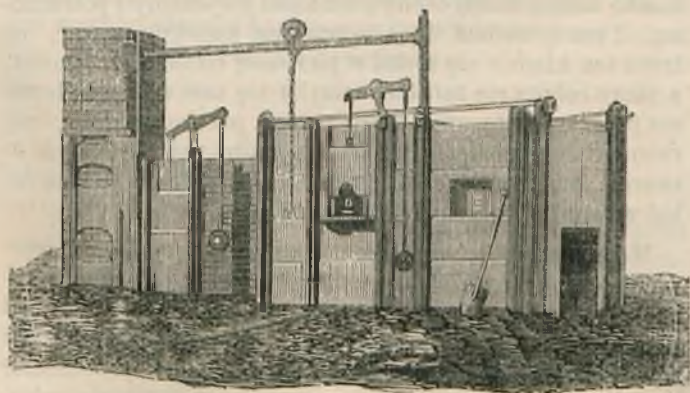


zakłęśnię a surowiec jest w pełnem topieniu, miechy pędzą wiatr po powierzchni płynnej kąpeli metalicznej i wyrzucają na zewnątrz część szlaku pokrywającej jej powierzchnię. Szlaka otrzymana zawiera większy stosunek tlenku, niż zuzel z pieca wielkiego. Zawiera ona także krzemiany pochodzące z krzemu połączonego z metalem i spalonego powietrzem miechów. Skoro robota się ukończy, robotnik spuszcza metal do rynny, i ostudza go szybko przez oblanie zimną wodą: tym sposobem otrzymuje się biały, bardzo kruchy surowiec, odlany w blachy, który zowią *feinmetalem* albo *surowcem rafinowanym*.

Tą pierwszą robotą, zwaną *rafinowaniem*, zabiera się surowcowi największa część krzemu; dla zabrania mu węgla, poddaje go się nowój robocie zwanój *pudlingowaniem*.

Piec pudłowy jest gatunkiem pieca płomiennego (fig. 181), w którym płomień z ogniska skierowany jest po wierzchu trzona, gdzie się odbywa pudlingowanie surowcu, ku

Fig. 181.



kominowi. Składa się on z rusztu (fig. 182 i 183. Tab. VII) czyli ogniska A, gdzie się mieści paliwo; drzwi E pozwalają

robotnikowi przekonać się, czy palenie dosyć dzielnie się odbywa, deklądać paliwa i dopuszczać powietrza, jeżeli jest obawa, że masa tlenu niedostateczna jest w piecu. Następuje dalej trzon B, którego podstawa jest surowcowa a podwójne ściany z cegły ogniotrwałej. Pomiędzy trzonem a rusztem istnieje *ogniomost* P, który nie pozwala płomieniowi stykać się bezpośrednio z trzonem, ale go zmusza wznosić się nieco wyżej. Sklepienie pieca G zniża się od rusztu ku trzonowi; zbudowane jest z cienkich cegieł ogniotrwałych, bo ta część przyrządu często wymaga naprawy. a więc rozbierania, jak również i zdejmowania daszku surowcowego pokrywającego tę ogniotrwałą ścianę. Za trzonem idzie komin C, oddzielony od niego drugim ogniomostem P'. Komin u szczytu opatrzony jest zasuwą, pozwalającą kierować ciągiem; sam komin wznosi się na 9 do 10 metrów nad ziemię. Robota rozpoczyna się od napełnienia paliwem rusztu, którego trzon zrobiony jest z nader ogniotrwałych materyj, a dla ułatwienia ciągu, otwiera się zasuwka komina. Żelazny trzon posypuje się drobnym piaskiem S albo szlaką mniej topliwą niż żuzel zwyczajny i potłuczona. Tym sposobem dno trzonu jest zupełnie równe, na trzon ten kładzie się metal w pierwszej robocie otrzymany, a skoro robota się zaczyna, zamyka się zasuwka i pudlowanie przez czas stosowny odbywa. Dla przekonania się, czy robota dobrze postępuje, robotnik może zajrzeć małym otworem na trzon wychodzącym. Jeżeli potrzebuje coś zrobić wewnątrz, to wchodzi drzwiami Q.

Metal tym sposobem ułożony na trzonie, naprzód czerwienieje, następnie bieleje pod wpływem ciepła; z powierzchni jego ulatują małe płomyki błękitne, pochodzące od tlenku węgla. Ciąg jest dosyć silny, ażeby trzon pozostawał zawsze w utleniającej atmosferze, a płomień przechodził nie tylko do komina, ale jeszcze wyższą jego częścią uchodził na zewnątrz. Z tego nawet ostatniego znaku wnioskuje się czasami, czy robota dobrze postępuje. Skoro metal stał się w pół proszkowatym, w pół ciastowatym, robotnik

zaczyna go przerabiać, pudlować jak mówią. Przerabia on masę drągiem żelaznym, *kruczą* zwanym, aby wszystkie jej części przychodziły w zetknięcie z tlenkiem żelaza, który tlenem swoim spala węgiel, jaki się jeszcze w nieczystym zawierał metalu. Z barwy tylko robotnik wnioskuje, że materia dostatecznie wyrobioną została. Im dłużej robota ta się odbywa, tym metal będzie czystszy, ale tym więcej go się traci. Pudlowanie więc powstrzymać należy, jak skoro barwa metalu się objawia, co długą wprawą poznaje robotnik.

Drągiem żelaznym wtedy zwanym *szpicą* skupiają się drobne cząstki metaliczne w jedną całość. Skoro lupa dostatecznie jest wielką, wyjmuje się ją z pieca i pod młot poddaje, gdzie obrabia się w postać równoległościenną. Mała ilość szlaki jaka w massie pozostała wyciska się uderzeniami młota. Skoro bryła żelaza należycie jest przekutą i jeszcze ciepłą, przepuszcza się ją przez walce przygotowane a następnie wyciągające.

W pudlowaniu, jak i we fryszowaniu, zamiana surowcu na żelazo ciągle odbywa się przez wzajemne na siebie działanie węglika żelaza i bardzo zasadowych krzemianów żelaza znajdujących się z nim w zetknięciu.

#### O ŻELAZIE HANDLOWEM.

Różne gatunki żelaza handlowego zawierają na 1000 części, od 990 do 999 żelaza czystego. Jakimkolwiek sposobem otrzymywane bywa żelazo, czy z rudy bezpośrednio, jak w metodzie katalońskiej, czy z surowcu, nie otrzymuje się ono nigdy w stanie płynnym, ale tylko w postaci ciastowatego śrótu, pomieszanego z płynną szlaką. Ztąd wynika, że żelazo przedstawia zawsze podwójne zanieczyszczenie, a mianowicie:

Zanieczyszczenie *chemiczne*, pochodzące od domieszek wchodzących do składu spizu, a nie będących żelazem.

Zanieczyszczenie *mechaniczne*, pochodzące od łuszczek tlenku.

Jeżeli żelazo jest żylastem. to jest, zawierającym w sobie bardzo mało rozpuszczonego węgla, to łuszcзки tlenku niezmiernie szkodliwie na wytrzymałość jego wpływają, z tego względu, że żelazo to ogrzewane najsilniej nawet, spajać się nie chce. Jeżeli zaś przeciwnie, żelazo jest ziarniste, czyli dostatecznie nasycone rozpuszczonym w niem węglem, wtedy w wysokięj temperaturze węgiel ten działa na domieszany tlenek, rozkłada go na żelazo metaliczne i tlenek węgla objawiający się bąblami; powierzchnie więc cząstek żelaza stykających się z sobą, są wtedy czyste i dosyć jest poddać je pod walce lub pod kilka uderzeń młota, ażeby się spoiły.

Szwejsując więc żelazo na gorąco, przed ukończeniem walcowania, daje się pozostałemu w niem węglowi czas do jednorodnego rozłożenia się w massie i otrzymuje żelazo jednorodne.

Żelaza więc ziarniste znacznie są wyższe w porównaniu z żelazami żylastymi w tym względzie, że jeżeli zawierają w rozpuszczeniu dostateczną ilość węgla, to mogą być doprowadzone do jednorodności takiej, jaką w stali stopionęj widzimy. Zobaczmy niżej, że to nie jest jeszcze jedyną ich wyższością.

Ale jeżeli żelazo ziarniste ma pierwszeństwo nad żylastem wszędzie, gdzie wytrzymałość i jednorodność składu jest potrzebna, to tylko pod warunkiem, że z obcych materij zawiera tylko węgiel i ślady krzemu. Każde ziarniste żelazo zawierające fosfor, jest żelazem o ściankach krystalicznych, pękającym na zimno. Wszystko więc cośmy tu powiedzieli, stosuje się tylko do żelaza otrzymywanego z surowcu lub z rud wyższéj dobroci.

Żelazo handlowe dzieli się na pięć głównych kategorii, a mianowicie :

- 1 *Kategoria.* Żelazo kute;
- 2 *Kategoria.* Żelazo walcowane wyborowe;



- 3 *Kategoria.* Żelazo walcowane średnie;  
 4 *Kategoria.* Żelazo walcowane zwyczajne;  
 5 *Kategoria.* Żelazo walcowane poślednie.

Pierwsza kategoria zawiera wszelkie żelaza miękkie czy twarde, to jest żylaste czy ziarniste, mało lub bardzo nawęglone, pochodzące z wysokich gatunków drzewnego surowcu, jak surowiec *Korsykański*, *Perygordzki*, *Allewardzki*, *Franche-Comtejski* i t. p. fryszowany na węglu drzewnym.

Druga kategoria obejmuje żelazo miękkie czy twarde pochodzące z tegoż samego surowcu pudlowanego.

Trzecia kategoria zawiera żelazo miękkie czy twarde pochodzące z surowcu drzewnego lekko fosforowego, jak surowiec z *Szampanii*, *Bretanii*, pudlowany.

Czwarta kategoria obejmuje żelazo żylaste pochodzące z surowcu koksowego pudlowanego.

Piąta nakoniec żelazo o ściankach krystalicznych z surowcu koksowego pudlowanego.

Ciałami najpowszechniej wpływającemi na dobroć żelaza są:

Węgiel,  
 Krzem,  
 Fosfor,  
 Siarka,  
 Miedź,  
 Cyna,  
 Tlen.

Cynk łatwo łączy się z żelazem, ale zupełnie się ulatnia pod wpływem jasno-czerwonej temperatury; ołów łączy się również z żelazem, ale trudno, i także się ulatnia w temperaturze białej spajającej.

*Węgiel*, jakśmy już wyżej powiedzieli, skraca żyłę żelaza, robi go ziarnistém i zadziorowém, jeżeli go jest nie wiele a walcowanie słabe; jeżeli zaś węgla jest dużo i żelazo silnie było walcowane, to żelazo podobne jest bardzo dro-

бно ziarniste i jedwabiste. Prócz tego, żelazo takie jest twardsze i wytrzymałsze, jak żelazo chemicznie czyste.

*Krzem* głównie skraca żyłę żelaza i ciemni jego barwę na zimno; na gorąco robi go miękkim i spawalnym w niskiej temperaturze. Niepodobna, kierując się faktami znanymi, innej krzemowi naznaczać roli.

*Fosfor* robi żelazo kruchym na zimno, ale wtedy, jeżeli jest w dosyć znacznej ilości. Jakkolwiek każdy surowiec z Szampanii zawiera fosfor, to wszelako szary tylko, to jest zawierający tyle fosforu, że hartowanie jest niepodobne, daje żelazo na zimno kruche; wszelki surowiec biały daje żelazo żylaste. Nie należy naprzykład, wyrabiać żelaza ziarnistego z surowcu szampańskiego; jeżeli bowiem zostawi się w nim cokolwiek za dużo węgla, staje on się zaraz kruchym, o długich prostokątnych ściankach krystalicznych. Dla tego surowiec ten daje lepsze żelazo do używania na zimno, jeżeli się pudluje, aniżeli jeżeli się fryszkuje na węglu drzewnym. Ponieważ fryszowanie na węglu drzewnym mniej odwęgla, jak pudlowanie, przeto żelazo fryszowane z tego surowcu jest zawsze złe do użycia na zimno.

Jakkolwiek fosfor szkodliwie wpływa na żelazo na zimno, to za to na gorąco ulepsza je bardzo; dla tego żelazo otrzymywane z surowcu szampańskiego wyłącznie używa się na wyroby kowalskie. Fosfor, podobnie jak krzem, robi żelazo miękkim na gorąco i spawalnym w niskiej temperaturze.

*Siarka* robi żelazo kruchym i łamliwym przy obrabianiu na gorąco. Na zimno skraca jego żyłę, jak wszystkie inne pierwiastki rozpuszczone w żelazie, ciemni jego barwę i zmniejsza blask metaliczny.

*Miedź*, wrzucona do surowcu przy pudlowaniu, robi żelazo niespawalnym. Umieszczona wewnątrz skrzyni cementowej, napełnionej żelazem i węglem, rozpuszcza się w żelazie jak węgiel i rozłamowi stali udziela własnej swój barwy, nie pozbawiając metalu kowalności, ale odejmując mu spa-

walność przy najniższej nawet temperaturze potrzebnej do spajania.

Miedź rzadko w żelazie napotyka się bez siarki, bo obadwa te ciała pod postacią pirytu miedzianego znajdują się w rudzie. Powiedzieliśmy wyżej mówiąc o surowcu, że 0,004 siarki i 0,004 miedzi mało wpływa na przymioty produktu, jeżeli obcemi dodatkami są tylko krzem i węgiel.

*Cyna* wywiera bardzo charakterystyczny wpływ na żelazo. Jeżeli pudluje się wiązki cynowanego żelazstwa, to żelazstwo to spaja się z trudnością, co jest powodem znacznej straty. Kucie i wyciąganie kłębów daje żelazo kruche na zimno, jak szkło, przez samo już upadnięcie, z trudnością na gorąco kuc się dające i niespawalne. Żelazo takie w zimnym rozłamie podobne jest do hartowanej nieodgrzewanej stali, to jest przedstawia drobne i białe, matowe ziarno. Takie żelazo do żadnego nie jest przydatne użytku.

*Tlen*, po węglu, jest działaczem najważniejszą odgrywającą rolę przy fabrykacji żelaza; zastanowimy się więc obszerniej nad skutkami, wynikającymi z zetknięcia jego z żelazem.

Kiedy tlen styka się z żelazem w wysokiej temperaturze, to zmienia powierzchnię jego w tlenek magnetyczny; ale na tym nie ogranicza się jeszcze jego działanie. Podobnie jak węgiel, miedź, cynk, przenika on tę gąbkę i w niej się rozpuszcza; jeżeli spotyka w niej węgiel, jak to w szarym surowcu i stali bywa, to się z nim łączy i wydziela pod postacią tlenku węgla, aż do całkowitego zniszczenia węgla.

Skoro już czyste tylko zostanie żelazo, tlen w niem się rozpuszcza i daje metal, który wyciągnięty w sztabę, zachowuje się zupełnie tak samo, jak żelazo zanieczyszczone cyną, przedstawia podobne utkanie, więcej tylko błyszczące i podobną kruchość. Takie żelazo w przemyśle znane jest pod niewłaściwą nazwą żelaza spalonego, W swojej *Metalurgii żelaza* Karsten powiada, że nigdy nie znalazł węgla w żelazie spalonym; łatwo pojąć powód tego.

Dla łatwiejszego wytłómaczenia sobie własności podobnego żelaza i sposobu, jakim tlen rozpuszcza się w metalu pod wpływem temperatury, potrzeba z wyborowych cienkich blach żelaznych mających od  $\frac{1}{2}$  do  $\frac{3}{4}$  milimetra grubości, przebitych mnóstwem małych dziurek, zrobić paczkę kwadratową na 100 do 150 milimetrów długą. Taka paczka, z powodu mnogiej liczby dziurek, znajduje się w doskonałych warunkach dla ułatwienia wpływu tlenu na żelazo. Włożona w piec szwejsowy, stosownie ogrzana i przepuszczona przez walce z wykrojami okrągłemi na 20 do 25 milimetrów, paczka ta daje żelazo droбноziarniste, w pół matowe, kruszące się z największą łatwością, jeżeli całkowicie na żelazo spalone zamienioną została. Toż samo żelazo, cementowane przez dwanaście godzin w węglu drzewnym, albo odgrzewane przez dobę w naczyniu zamkniętém, zmienia zupełnie utkanie, staje się włóknistém, o dłuższej żyłce, jasno-szaréj i świetnej, właściwej wyborowemu żelazu, z jakiego pierwotnie pochodzi; jest ono nadto tak dobre w użyciu na gorąco, jak gdyby powyższej nie ulegało przemianie.

To co w zupełności dzieje się z żelazem naumyślnie przygotowywaném, to w części ma miejsce z każdym gatunkiem żelaza, które nie zawierając w sobie węgla długo pozostaje w piecu w zetknięciu z tlenem przy wysokiej temperaturze. Toż samo się dzieje z kratami do okien i w ogóle z każdym wyrobem żelaznym, który był długo w zetknięciu z tlenem w temperaturze czerwonej. Ale odhartowanie w zamkniętém naczyniu usuwa powyższe wady całkowicie; cała więc niedogodność leży w dodatkowym koszcie przy wyrobieniu.

Dwoma sposobami uniknąć można odgrzewania w naczyniach zamkniętych czyli miękczenia żelaza, celem przywrócenia mu wytrzymałości, jaką ze względu składu swego chemicznego posiadać może. Pierwszym jest otrzymanie tylko mocnego żelaza, to jest żelaza o ile można najbardziej nawęglonego. Drugi sposób, kiedy o żelazo żyłaste chodzi, polega na wyłączném używaniu węgla drzewnego dającego długi płomień i na silnym ciągu powietrza przy ogrzewaniu



szwejsowém wiązek żelaza. W tym rzeczywiście razie, ponieważ rozpuszczenie tlenu w metalu nie może być zobojętnione przez węgiel, najlepiej więc jest szybko ogrzewać; nie należy zatem używać zbyt wielkich wiązek.

Robotnicy bardzo prędko spostrzegają, że ogrzewanie nie jest stosowne. Jeżeli gorenie jest żywe i płomień dostatecznie długi, to ogrzewanie jest *tluste*; żelazo pokrywa się błyszczącą powłoką płynnego tlenku magnetycznego, utworzonego bezpośrednio wpływem tlenu przy wysokości temperaturze. Jeżeli zaś przeciwnie, gorenie jest powolne i płomień krótki, to ogrzewanie jest *suche*; temperatura jest niedostateczną do tego, ażeby zetknięcie tlenu z żelazem wywołało żywy odczyn, i wtedy z wielką trudnością tworzy się tlenek magnetyczny, a za to tlen rozpuszcza się w metalu.

Dla tego to ogólnie spostrzegać się daje, że dobre węgle dają więcej odpadku w piecach szwejsowych, jak złe; ale za to prędkiej ogrzewają, więcej pozwalają przerobić produktu w tym samym czasie i nie psują żelaza.

Ze wszystkich ważnych kwestyj, które przy fabrykacji żelaza na względzie mieć potrzeba, najważniejszą bez zaprzeczenia jest kwestya węgla, nie ze względu na oszczędność, bo ta w tym razie podrzędną się staje, ale ze względu znakomitego wpływu, jaki paliwo to na przymioty żelaza wywiera, a mianowicie na żelazo żylaste, to jest na znakomitą większość wyrabianego żelaza.

Z tego to powodu, w niektórych krajach, do rozgrzewania blachy przed jej wyciąganiem, używają wyłącznie pieców glijowych szczególnej konstrukcyi. W piecach tych trzon cały jest rusztem, pokrytym na 20 centymetrów grubą warstwą paliwa, na którym dopiero kładzie się blacha do rozebrania. W innych znowu krajach, wyłącznie prawie do tego celu używają pieców płomiennych. Jeżeli się odwrotnie postępuje, otrzymuje się zwykle złe produkta. Zależy to wyłącznie od różnej przyrody węgla. Gdzie węgle są chude, dające mało płomienia, potrzeba używać, jak przy koksie, pieców pierwszego rodzaju, to jest ogrzewania przez zet-

kuńcie, w atmosferze tlenku węgla; przy węglach o długim płomieniu, potrzeba ogrzewania przez okrążanie płomienia, inaczej dym, zbyt prędko ostudzony, nie płonie i osadza się pod postacią sadzy na ogrzewanych przedmiotach. Jeżeli więc próbujemy palić węgiel chudy, o krótkim płomieniu w piecach płomiennych, mamy ogrzewanie suche i otrzymujemy blachę spaloną, którą odgrzewać w zamkniętych naczyniach koniecznie potrzeba. Jeżeli zaś przeciwnie, w piecach pierwszego rodzaju palimy węglem tłustym, to powinniśmy czekać, aż się w koks zmieni i dopiero wkładać blachę do ogrzania.

Odrzewanie żelaza żyłastego w naczyniach zamkniętych jest jak widzimy, niezbędne przy wielu wyrobach wymagających wielkiej wytrzymałości, jak na przykład biała blacha. Żelazo ziarniste nie potrzebuje odgrzewania w zamkniętych naczyniach; jakkolwiek odgrzewać je potrzeba w piecach otwartych.

Czynność odgrzewania nie tylko ma na celu wydzielenie z żelaza tlenu w nim rozpuszczonego, ale nadto i powrócenie żelazu wytrzymałości, którą utraciło przez skruszenie bądź przy przechodzeniu przez walce, bądź pod uderzeniami młota.

*Skruszenie* (l'écrouissage) metalów, jest faktem mechanicznym, wywierającym na dobroć żelaza wpływ dosyć ważny, i dla tego nad nim tu nieco się zastanowimy.

Dla ocenienia wpływów skruszenia na wytrzymałość żelaza, potrzeba sobie przypomnieć niektóre fakta naukowe.

Cieplik *jauny* jest płynem cząsteczkowym, sprężystym, nieważkim dla nas, ale ważkim względem światłej kuli, której atmosferę stanowi. Płyn ten w obec materji, zachowuje się fizycznie zupełnie tak samo jak nasze gazy; różni się tём od nich tylko, że może napelnić próżnie znajdujące się pomiędzy cząsteczkami ciał stałych i płynnych, kiedy gazy wypelnić je mogą tylko przy pewnych temperaturach, w których się w metalu rozpuszczają.

Tak więc każde ciało stałe, ciekłe lub gazowe, czyste czy w stanie związku, jest zawsze roztworem jawnego ciepłika, którego gęstość (natężenie dla nas) jest stosunkową do temperatury. Jeżeli więc bierzemy jakiegokolwiek ciało i poddajemy je rozszerzeniu, to zmniejszamy gęstość rozpuszczonego ciepłika i wywołujemy niżenie temperatury; jeżeli zaś przeciwnie ściskamy je, to zwiększamy gęstość rozpuszczonego ciepłika a więc podnosimy temperaturę ciała.

Oto dla czego powietrze gwałtownie ściśnione, a ściśnione dosyć szybko, aby ciepłik jego nie miał czasu rozproszyć się na zewnątrz, dochodzi w jednej chwili do temperatury wiśniowo-czerwonej.

Wysoka temperatura jaką woda przybiera za wlaniem do niej stosownej ilości stężonego kwasu siarczanego, jest tylko wynikiem zwiększenia gęstości, jakiemu ulega ciepłik ściśniony cząsteczkami kwasu siarczanego, zajmującemi część przestrzeni, jaką wprzód ciepłik w wodzie zajmował i nawzajem. Dowodzi tego ta okoliczność, że objętość całkowita cieczy jest mniejsza od summy objętości składowych.

Skruszenie więc jest czynnością, której skutkiem jest :

- 1) Zbliżenie chwilowe cząsteczek ciała;
- 2) Ściśnienie rozpuszczonego ciepłika, a ztąd podwyższenie temperatury skruszonego ciała;
- 3) Utrzymanie w części zbliżenia zrządanego pomiędzy cząsteczkami ciała przez utratę części ciepłika, który wypromieniował w ciała otaczające.

I tak, jeżeli bierzemy sztabę żelaza lub stali, drobnego wymiaru, zimną i poddamy ją działaniu kuźniczego młota, uderzającego 360 razy na minutę, to sztaba ta wkrótce nabiera temperatury wiśniowo-czerwonej, i jeżeli kucie przedłużamy dalej, sztaba wypromieniowuje w otaczający ją środek, wszystek ciepłik jawny, uwolniony w skutek różnicy temperatur. Skoro sztaba ostygnie, zbliżenie jej cząsteczek pozostaje z tego powodu, że oddalenie ich uprzednie działa się w skutek obecności ciepłika pomiędzy niemi uwięzione-

go. Chcąc więc sztabę sprowadzić do pierwiastkowej gęstości, potrzeba ją ogrzać i dać jej ostygnąć powoli.

Gdyby to, co o skruszeniu powiedzieć mamy, ograniczało się tylko wykazaniem niezbędności odgrzewania, nie wchodzilibyśmy w szczegóły, które tak są przeciwne zwykłym pojęciom. Ale skutki skruszenia nie ograniczają się tylko koniecznością odgrzewania blach żelaznych, które niezbędnie wytrzymałością odznaczać się powinny; skruszenie objawia się także w gotowych, już pracujących wyrobach żelaznych i na tę właśnie okoliczność chcemy zwrócić uwagę czytelnika.

Najbardziej żylaste żelazo, pracujące jako świder ziemny w wielkich głębokościach, krystalizuje i najczęściej magnetycznym się staje. Fakt ten nieprzyjemny, bo robiący żelazo łamliwym, jest wynikiem skruszenia wyżej przewidzianym. W rzeczy samej, czego w ogóle potrzeba, ażeby ciało swój stan fizyczny zmieniło? Potrzeba, ażeby cząsteczki jego przybrały pewną względną odległość od siebie, przez co następuje zmiana tego fizycznego stanu; potrzeba, ażeby się do siebie bardziej zbliżyły lub oddaliły. Ruchowi zaś temu towarzyszyć musi albo połączenie się większej ilości cieplika z ciałem, albo uwolnienie z ciała pewnej ilości cieplika.

Jeżeli więc jakimkolwiek sposobem skruszamy metal, zbliżamy nie tylko do siebie jego cząsteczki, ale nadto, jeżeli zbliżenie to jest dostateczne, zniewalamy go do skryształizowania. Miara skruszenia, jakiemu ulegz musi żelazo, aby skryształizowało, zależy od głębokości otworu szybu, w jakim świder pracuje; w pewnej przebieganój drodze, skruszenie wywołuje krystalizacyą.

Z tego cośmy powiedzieli wnioskować można, że ile razy musimy używać drągów żelaznych do świdrowania przy znacznych głębokościach, potrzeba: 1) ogrzewać sztaby składające przyrząd, ile razy świder z otworu wyjmujemy; 2) tém mniejsze dawać uderzenia, im głębokość otworu jest większa.



Skruszenie więc, tém jest silniejszą przyczyną krystalizacji żelaza, im żelazo to mniej jest czyste; z tego więc wynika prawidło ogólne, że wszelkie skruszone żelaza przed użyciem odgrzewać należy, jak skoro żelaza te wykonywają robotę, znacznej wymagającą wytrwałości, jak świdry, osie, obręcze na kołach i t. p. Nadto, nie należy przedmiotów podobnych zanurzać w wodzie, kiedy są ogrzane do czerwoności, w takim bowiem razie, zmuszamy węgiel w nich zawarty do krystalizacji, co je robi twardemi i kruchemi.

Krystalizacja w zwyczajnej temperaturze miękkiego żelaza, pod wpływem długo powtarzanych wstrząśnięć, jest podobnie jak krystalizacja pod wpływem skruszenia, wynikiem zbliżenia cząsteczek.

W rzeczy samój, co metalom miękkim nie pozwala krystalizować w temperaturze zwyczajnej? Oto rozpuszczony cieplik, którego siła odpychająca przemaga siłę wzajemnego przyciągania cząsteczek. Jakiż jest wpływ wstrząśnięć czy drgań na cząsteczki ciał? Taki sam, jak na ciała zmienne w delikatny proszek i mniej lub więcej zmięszane z zawartém między cząstkami powietrzem. W obudwu razach, wstrząśnienia zbliżają cząsteczki ciężkie i wydalają cząsteczki lżejsze. Jak proszek wstrząsany na dnie pewnego naczynia zwiększa swoją gęstość, tak i wstrząśnienia zbliżają nieznacznie do siebie cząsteczki ciał miękkich i wypędzają z nich rozpuszczony cieplik, mianowicie w niskiej temperaturze.

Dla zakończenia historyi produktów sztucznych otrzymywanych z żelaza, powiedzmy jeszcze kilka słów o stali.

---

## S T A L.

§ 722. Pod tą nazwą rozumiemy węgiel żelaza, zawierający mniej węgla, jak surowiec.

Otrzymać go można albo zabierając surowcowi pewną ilość węgla i wtedy otrzymuje się tak nazwana *stal naturalna*, albo łącząc żelazo z węglem, otrzymuje się *stal cementowa*.

Przygotowanie stali naturalnej odbywa się przy pomocy czystego surowcu, to jest nie zawierającego siarki.

W rzeczy samej, pojąć łatwo, że gdyby surowiec zawierał jeszcze siarkę, to trudno byłoby go jej pozbawić bez zabrania zbytnej ilości węgla. Dla otrzymania stali naturalnej, używa się rud zawierających mangan, dających surowiec błyszczący, blaszkowy i w węgiel bogaty; mangan ten nadaje zuzłowi wielką płynność i zmniejsza jego odwęglające działanie. Surowiec taki otrzymuje się na węglu drzewnym przy niskiej temperaturze; zawiera więc mało krzemu, a ilość węgla w nim jest średnio  $\frac{5}{100}$ . Przerabia się go fryszowaniem tak, aby mu pozostawić jeszcze węgiel. Od wprawy zależy uchwycenie chwili, w której robotę przerwać należy, aby stal otrzymać. Następnie stal tę przerabia się jak żelazo zwyczajne, kuje i walcuje. Tym sposobem nie otrzymuje się dostatecznie jednorodnej stali, bo współcześnie dostaje się żelazo miękkie i żelazo stalowe. Potrzeba więc przebrać dwa te gatunki żelaza; w tym celu poddaje się go tak nazwanemu *hartowaniu*. Ogrzewa się silnie końce sztab i zanurza w wodzie zimnej, a następnie kuje. Jeżeli sztaba pęka, jest stalową, jeżeli nie, jest żelazem miękkim. W Niemczech, nad brzegami Renu, szczególnie ten gatunek stali otrzymują.

Pospolicij stal otrzymuje się za pomocą cementacji; w wielkich stałych skrzyniach (fig. 184), mających od 3 do 5 metrów długości, od 0<sup>m</sup>,7 do 0<sup>m</sup>,9 szerokości i tyleż wysokości, które ogrzewają się za pomocą ogniska w ten spo-

Fig. 184.



sób urządzonego, że płomień ze wszystkich stron otacza skrzynię; skrzynie stoją w piecu. Warstwami przemieniami układają się miazg węglany, do którego czasami dodaje się popiołów i soli kuchennych, z cienkimi sztabami żelaza; ogień podtrzymuje się przez dziesięć do piętnastu dni, stosownie do grubości sztab. Od czasu do czasu robotnik wyjmie z pieca cementowego sztabkę dla próby i przekonywa się, do jakiego stopnia jest nawęglona. Jeśli dostatecznie, to piec się studzi i sztabki wyjmie. Z ich już powierzchni osądzić można, że pewien nastąpił odczyn pomiędzy żelazem a węglem.

W robocie tej, nawęglenie postępuje od zewnątrz ku wewnątrz, warstwy więc jedne na drugie nałożone są w porządku największego nawęglania; najbardziej nawęglona leży zewnątrz. Tym sposobem otrzymana stal nie jest więc wcale jednorodna, na powierzchni przedstawia ona pewne wypukłości, które rzucają podejrzenie, że się stopiła i że gazy z wnętrza jej się dobywały, z tego względu zowią ją

*stalą bąblastą* (acier poule), stal taka kuje się i walcuje dla uczynienia jej bardziej jednorodną.

Ale jeżeli chcemy uniknąć wad tych w stali, potrzeba ją przerobić w sposób po raz pierwszy w Anglii użyty w 1750 roku. Celem tego przerobienia jest nadanie stali większej jednorodności. W tym celu bierze się wielki tygiel i napełnia miałem węglowym. W górnej części tygla robi się jama i wypełnia dokładną mieszaniną węgla i stali cementowej pociętej w bardzo małe sztabki. Następnie tygiel pokrywa się albo miałem węglowym, albo szklistymi topliwymi materiami, dla wzbronienia przystępu powietrzu; nakoniec tygiel wstawia się w piec ciągowy. Temperatura podwyższa się do tego stopnia, że stal się topi; wtedy żelazo większą powierzchnią styka się z węglem, a nadto, ponieważ topienie zmienia ciągle powierzchnie, więc stal nawęglą się prawie jednostajnie we wszystkich swych częściach. Pozostaje więc tylko przekuć ją i wywalcować. Tym sposobem otrzymuje się stal Osman w Anglii. Zawiera ona mniej węgla, niż stal francuzka, a szczególnie mniej krzemu i mniej fosforu. Jest ona ciąglą i kowalną i służy na najdelikatniejsze wyroby nożownicze i galanteryjne.

Wyższego gatunku stal jest *stal indyjska*, albo *Wootz*. Indyanie otrzymują ją nawęglając żelazo za pomocą pewnych roślin. Otrzymywanie jej mało jest znane. Jak się zdaje, otrzymują ją na raz w małych tylko ilościach; właśnie dla tego jest ona jednorodniejsza i łatwiejsza do obrabiania.

Na niektóre narzędzia, rolnicze na przykład, stal byłaby zbyt kruchą, żelazo zaś miękkie zbyt szybko by się zużywało. Potrzeba więc łączyć je z sobą w takich stosunkach, ażeby mieszanina była zarazem wytrzymałą i trudno się zużywającą. W tym celu używa się stal damasceńska, robiona ze stali cementowej przekutej we wszelkich kierunkach tak, ażeby cząsteczki miękkiego żelaza jak najlepiej się pomieszały z cząsteczkami stali tak wewnątrz, jak i na powierzchni. Drugi sposób otrzymania stali damasceńskiej



polega na robieniu niejako tkaniny stalowój; do tego układa się naprzemian sztaby miękkiego żelaza i sztaby czystej stali, ogrzewa do białości i kuje; wtedy sztaby te spajają się z sobą i mieszają. Tym sposobem otrzymuje się bardzo twardy węgiel żelaza z własnościami bardzo uwagi godnymi.

Jeżeli ze stali cementowój niejednorodnej wykutą zostanie blacha, to powierzchnia téj blachy utworzoną jest z żelaza. Jeżeli blachę taką zanurzymy w wodę zakwaszoną kwasem siarczanym lub azotnym, to odejmiemy jęj pierwszą warstwę metalu, będącą żelazem miękkim, ono bowiem jako miększe, musiało podczas kucia wystąpić na powierzchnię; tym sposobem odsłania się drugą warstwę metalu, która utworzona jest z żelaza miękkiego i żelaza stalowego. Części zawierające węgiel przybierają barwę czarną, skoro blachę zmyje się wodą wapienną, aby plamy dobrze wystąpiły. Czasami potrzeba kilkokrotnego przemycia wodą zakwaszoną, dziwir bowiem istnieje tylko na powierzchni.

Mówiąc o robocie stali cementowój, powiedzieliśmy, że niektórzy fabrykanci do cementu mieszają pewną ilość soli kuchennój; stal wtedy otrzymana bardzo często ma daleko większą trwałość, niż stal zwyczajna. Fakt ten możnaby łatwo objaśnić na zasadzie niedawnego i ciekawego spostrzeżenia P. Jacquelain, który zauważył, że dodając około  $\frac{1}{1000}$  potasu do miękkiego żelaza, można otrzymać związek posiadający charakterystyczne własności stali. Może więc sodowi zawartemu w soli kuchennój przypisać należy spostrzeżone wyżej własności.

Stal handlowa na 1000 części zawiera od 920 do 995 części czystego żelaza; różni się tém od żelaza handlowego, że reszta jest prawie wyłącznie węglem.

Jedną ze szczególnych i ważnych własności stali jest ta, że otrzymywać ją tylko można z materyj, dających prawie czyste żelazo. Wszelka stal zawierająca prócz węgla i żelaza cokolwiek bądź innego, jest stalą pośledniejszą, kurczącą się wewnątrz po odlaniu, skoro stopioną została, albo

w skutek krystalizacji węgla na powierzchni, jeżeli została zahartowana lub skruszoną.

Konieczność używania wyjątkowo czystego żelaza dla otrzymania wytrzymałej stali po zahartowaniu, objaśnia nam dla czego bardzo mało jest miejscowości produkujących żelazo na stal przydatne. Do tego czasu Szwecya posiadała przywilej dostarczania Europie podobnego żelaza. Wystawa powszechna dowiodła, że Niemcy znajdują inne miejscowości oprócz Szwecyi, z których otrzymują żelazo wyborowe; spodziewać się należy, że Algierya, obfitująca w rudy czyste, uwolni kiedyś Francją od haraczu, jaki pod tym względem innym opłaca krajom.

Stal handlowa dzieli się na trzy kategorie, a mianowicie:

Stal kuta,  
Stal rafinowana,  
Stal lana.

Stal kuta, są to sztaby otrzymywane bądź przez kucie, bądź przez walcowanie z kłębów produkowanych bezpośrednio z rud lub z surowcu, lub wreszcie z szyn żelaznych cementowanych w węglu drzewnym.

Stal rafinowana, są to sztaby kute lub walcowane z wiązek szyn walcowanych.

Stal lana, są to sztaby kute lub walcowane z kawałów stali odlanej.

Jakiegokolwiek przymioty posiada materya stanowiąca sztaby, trzy te kategorie przedstawiają następujące odróżniające charaktery:

Stal kuta, pochodząca z kłębów wygrzewanych, jest zawsze nie jednorodna, przejęta żyłkami żelaza i zadzirowa: dla usunięcia tych wad, walcuje się ją lub kuje dwa razy i cementuje w węglu drzewnym pomiędzy pierwszém a drugim kuciem. Stal otrzymywana bezpośrednio z żelaza cementowego jest więcej jednorodna, ale zadzirowa; to ztąd pochodzi, że podczas cementacji, węgiel rozpuszczony

w żelazie działa na tlenek w nióm zawieszony i tworzy bąble tlenku węgla.

Ponieważ dla wykucia lub wywalcowania téj stali, pozostawienia jój w tym samym stanie nasycenia i uniknienia straty, ogrzewa się ją tylko do temperatury jasno-czerwonej, przeto przy kuciu jój lub walcowaniu, bąble powyższe spłaszczają się tylko, ale ich ścianki nie spajając się wcale, tworzą łuszczeni podwójne.

Stal rafinowana, dobrze wyrobiona, ma cząstki należycie spojone, ale zawiera zawsze tu i owdzie cząsteczki żelaza, które powstały w skutek działania rozpuszczonego węgla na zawieszony w massie metalicznej tlenek; główną ich własnością jest wytrzymałość, połączona z twardością. Twardość ta po większój części pochodzi z przemienności warstewek bogatych i ubogich w węgiel, co nadaje stali téj własności podobne do stali damasceńskiej, to jest do stali składającej się z nałożonych na siebie blaszek stalowych i żelaznych.

Stal stopiona i dobrze odlana jest jednorodna, bez łuszczeń i bąbli spłaszczonych, a więc w warunkach najodpowiedniejszych do przerobienia jój na narzędzia i części machin rozmaitego rodzaju; dlatego też użycie jój od kilku lat rozpowszechniło się nadzwyczajnie i stal ta prawdopodobnie zastąpi żelazo we wszystkich ważnych konstrukcjach.

Ponieważ stal uważać można za roztwór węgla w żelazie, a stosunki części jój składowych mogą się zmieniać nieskończenie nie dochodząc maximum nasycenia, stąd wynika, że jeżeli weźmiemy 1000 okazów stali i poddamy je rozbiorowi, to nie znajdziemy może dwóch między niemi, któreby miały skład jednakowy. Wszelako ilość węgla wpływa znakomicie na jój wartość w zastosowaniu, na stopień ogrzewania, jakiemu poddawać ją można bez zmiany w zetknięciu z powietrzem, oraz na przymioty żelaza wybieranego na jój wyrób.

Stal bardzo przesycona węglem twarda jest i krucha, przy większych wymiarach hartować się nie daje, tylko wtedy, kiedy żelazo do wyrobu jęj użyte odznacza się wysoką wytrzymałością.

Stal bardzo mało nasycona węglem, przedstawia własności silnego żelaza i zastępuje je bardzo korzystnie we wszystkich wypadkach.

Z tego powodu zwykle w fabrykach stali dzielą wszelką stal, nie zważając na sposób fabrykacyi, na sześć przynajmniej stopni nasycenia, a mianowicie:

Stal bardzo twardą,  
Stal twardą,  
Stal średnio-twardą,  
Stal średnio-miękką,  
Stal miękką,  
Stal bardzo miękką.

Podział ten robi się na oko z prostego obejrzenia rozłamu i jest głównym powodem niewielkiego powodzenia, jakim dotąd odznaczają się sposoby otrzymywania, niepozwalające jęj klasyfikować wedle stopnia twardości.

Zwykle stal używa się hartowana, ztąd wynika, że stopień czystości, jaki się jęj nadaje, zależy zarazem i od twardości i od wytrzymałości, jaką się ma odznaczać.

Na wyroby wymagające wielkiej twardości i wielkiej wytrzymałości, należy brać stal najwyższych przymiotów; na przedmioty które wymagają więcej wytrzymałości niż twardości, zwyczajne gatunki stali są dostateczne.

§ 723. Jeżeli weźmiemy żelazo, ogrzejemy je do wysokiej temperatury, a następnie szybko przez zanurzenie w zimnej wodzie ostudzimy, to żelazo żadnej nowej nie nabędzie własności. Jeżeli stal silnie ogrzejemy i pozwolimy jęj powolnie stygnąć, to się również nie zmieni; ale jeżeli sztabę stalową do białości rozpaloną zanurzymy w wodę zimną, to stal stanie się bardzo twardą i bardzo kruchą, a twardość ta będzie tém większa, im znaczniejsza była różnica po-



między krańcowymi temperaturami. Stal która zmianie téj uległa, zowiemy *stalą hartowaną*.

Hartowanie jest to kolejne umieszczenie pewnego ciała, stałego, czy ciekłego, w dwóch środkach posiadających bardzo różną od siebie temperaturę.

W wielkiej liczbie ciał próba ta żadnego niema wpływu; w innych zaś przeciwnie następuje zmiana własności fizycznych, któraby wcale nie nastąpiła, gdybyśmy temperaturę ich zmieniali stopniowo. Tak woda puszczana kroplami na parowniczkę do czerwoności ogrzaną, nie ulatnia się w jednej chwili, owszem pozostaje ciekłą i to tém dłużej, im temperatura parowniczkki jest wyższa. Siarka ogrzana do 300 stopni i zanurzona w wodę zimną, zamiast skryształowania przybiera stan miękki, który tém dłużej zachowuje, im znaczniejsza była różnica pomiędzy temperaturami krańcowymi.

*Szkło* ciekłe, zanurzone w wodę zimną, nabywa niezmiernéj twardości i kruchości; kiedy utrzymywane długo w temperaturze cokolwiek niższej od temperatury skrępcnienia, zamienia się w wyrób mniej lub więcej przezroczysty wedle przyrody téj części składowéj, która jest w nadmiarze.

Z tych przykładów widzimy, że hart jest ważnym czynnikiem w ciałach. Chodzi teraz o to, czy czynnik ten działa na ciała fizycznie, czy chemicznie?

Zauważmy przedewszystkiem, że ciała przedstawiają w ogóle, jeżeli nie dwa stany stałe, to przynajmniej dwie odmiany stanu stałego.

I tak, stan stały *bismutu* płynnego i powoli ostudzonego, nie jest taki sam, jak stan *olowiu* płynnego i odlanego w formę. Pierwszy z nich przedstawia to co nazywamy stanem *krystalicznym*, drugi to, co zowiemy stanem *miękkim* albo bezkształtnym.

Gdyby wszystkie metale krzepły, jedno nakształt *bismutu*, drugie nakształt *olowiu*, wtedy moglibyśmy powiedzieć, że każdy z nich ma pewien swój stan stały. Tymczasem inaczej się dzieje. *Srebro*, *miedź* i *złoto*, płynne i bardzo po-

woli ostudzone, krzepną podobnie jak bizmut; wylane zaś w zimną formę, krzepną jak ołów.

Ponieważ w pierwszym razie, ciało posiada *utkanie foremne* i posiada zarazem twardość i kruchość mniejszą lub większą; ponieważ w drugim, ciało przedstawia *utkanie włókniste*, a nadto jest miękkie i wytrzymałe, przypuścić przeto należy, że własności te tak różne pochodzą od sposobu *ugruppowania cząsteczek*, i że dla skryształizowania metalów przy ich krzepnięciu potrzeba, ażeby cząsteczki ich posiadały ruchliwość, jaką mają w stanie płynnym; inaczey ciała przechodzą w stan miękki.

Siarka w tym samym jest przypadku.

Czy to samo z innymi dzieje się ciałami?

Nie; w rzeczy samej mamy niektóre metale, jak na przykład bizmut, antymon i cynę, które krystalizują mniej lub więcej dokładnie nawet przy nagłem ostudzeniu, gdy inne znowu krystalizują tylko wtedy, kiedy oziębienie jest bardzo silne a więc przechodzą w stan stały bezkształtny, jeżeli ostudzenie bardzo jest powolne.

*Węgiel i szkła* są w tym przypadku.

Okazaliśmy już to dla szkieł.

Co do węgla, fakt ten możemy tylko w obecnym stanie nauki mniej stanowczo poprzecć, przywołując doświadczenie P. Jacquelain i ciekawe spostrzeżenia P. Despretz. Jeżeli długo i mocno, bez przystępu powietrza ogrzewany *dyament*, to on się rozszerza i przechodzi w *grafit*. Faktu odwrotnego sprowadzić nie można, potrzebaby bowiem uprzedniego roztopienia. Dodać tylko wypada, że gdyby stopienie węgla było możliwe, to chcąc otrzymać go w postaci dyamentu, potrzebaby go ostudzić nagle a nie powolnie. Spostrzeżenie to i obecność cząstek grafitowych w wielu dyamentach dowodzą się zdają, że:

1) Dyamenty naturalne wszystkie wykryształizowały ze stanu ciekłego;

2) Ostudzenie wielu z nich było niedostateczne do zupełnego wykryształizowania.

Wracając do naszego przedmiotu widzimy, że brane w stanie ciekłym: Z jednéj strony, *węgiel* i *szkła* krystalizują tém zupełniej, im są silniejszemu poddane hartowaniu; a tém zupełniej przechodzą w stan bezkształtny, im hartowanie było słabsze.

Z drugiej strony, *metale* i *siarka* krystalizują tém zupełniej, im lżejszemu poddane są hartowaniu; tém zaś zupełniej przechodzą w stan bezkształtny, im hartowanie było silniejsze. Od czego ta anomalia zależy? Niepodobna na to obecnie odpowiedzieć. Zauważymy tu tylko, że ze wszystkich ciał, węgiel i szkła posiadają największą siłę promieniowania. kiedy w metalach i siarce siła ta jest bardzo słabą. Wszelako wyjaśnienie hartowania nie wymaga zrozumienia przyrody powyższych zjawisk; dosyć, że zjawiska te istnieją bez zaprzeczenia.

Spróbujmy teraz wyłożyć zasady hartowania węglików żelaza. Kiedy ogrzewamy żelazo w węglu drzewnym przy temperaturze wyrównywającej przynajmniej wiśniowo-czerwonej barwie, węgiel wsiąka w metal, jak woda w gąbkę i zamienia je na stal. Jeżeli zaś stal, jak to przypuszcza P. Jullien, jest roztworem czystego węgla w metalu, to przypuścić należy, że węgiel musi posiadać pewną ruchliwość cząsteczkową, kiedy tym sposobem rozmieszcza się w żelazie. Ponieważ zaś ruchliwość cząsteczkowa istnieje tylko w stanie płynnym lub gazowym, wnosić więc musimy, że w temperaturze wiśniowo-czerwonej, węgiel rozpuszczony w żelazie, znajduje się w stanie płynnym surowcu, w wyższej jeszcze temperaturze.

Jeżeli więc bierzemy sztabę stalową ogrzaną do wiśniowo-czerwonej temperatury i zanurzamy ją w zimną wodę lub w inną jaką ciecz zimną, bardzo łatwo przewodzącą ciepłik, to węgiel płynny krzepnąc krystalizuje i nadaje metalowi własność dyamentu tém w wyższym stopniu, im roztwór bardziej jest nasycony a hartowanie silniejsze.

Jeżeli zaś przeciwnie, sztaba ta studzi się powolnie, to węgiel przechodzi w stan bezkształtny i metal tém więcej okazuje własności żelaza, im roztwór mniej jest nasycony i hartowanie łagodniejsze.

Jeżeli teraz odgrzewamy stal zahartowaną:

Krystalizacya tém bardziej niknie, im temperatura odgrzewania jest wyższa; jeżeli zaś odgrzewanie dochodzi do wiśniowo-czerwonej barwy, to węgiel wraca do stanu płynnego, a ztąd wynika, że przy powolném ostudzeniu, wszelkie ślady hartowania nikną.

Co się dzieje ze stalą, to samo zachodzi i z surowcem.

Jeżeli bierzemy surowiec płynny i odlewamy go w formę zimną, to węgiel płynny krzepnąc krystalizuje, nim nawet metal zdążył zmienić swój stan fizyczny; otrzymujemy wtedy surowiec biały. Jeżeli zaś przeciwnie, odlewamy roztopiony surowiec w formę z suchego i gorącego piasku, to węgiel płynny przechodzi w stan bezkształtny i żelazo osadza pod postacią czarnego grafitu całą ilość węgla, jakiej w temperaturze swego krzepnięcia rozpuszczać nie może; otrzymuje się wtedy *surowiec szary*.

Surowiec *pstry*, czy *biały* czy *szary*, jest wypadkiem ostudzenia pośredniego pomiędzy dwoma wyżej opisanymi sposobami stygnięcia.

Wskazemy tu tylko treściwie wpływ hartowania, odsyłając po obszerniejsze objaśnienie zjawisk zachodzących przy téj czynności do Rozpraw P. Jullien.

Dla nadania stali żądanego hartu, czasami hartuje się ją najsilniej, a następnie ogrzewszy do stosownej temperatury, pozwala się jój ostygnąć powolnie.

Powtórne to ogrzewanie, czyli odhartowanie, rozmaicie się odbywa, wedle przeznaczenia stali. Zwykle wskazówką tu jest zabarwienie, jakie stal przyjmuje. Zabarwienie to pochodzi w części od utlenienia stali ogrzewanej w powietrzu. Na jój powierzchni tworzą się delikatne powłoczki przezroczyście, przedstawiające zjawisko barwnych pierścieni.



Dla pozbawienia stali rozmaitych barw, jakie jęj odhartowanie nadaje, wyciera się ją papierem szklanym. Tym sposobem odejmuje się nieco barwy sprężynom zegarkowym i klingom pałaszów. Przy niektórych przedmiotach odhartowanie jest niezbędne: tak naprzykład, odhartować potrzeba sprężyny do zegarków, które gdyby zbyt kruchemi były, nie mogłyby się zwijać spiralnie. Oto wykaz barw, jakie przy odhartowywaniu stal w rozmaitych temperaturach przybiera:

W 220 stopniach . .	Jasno-żółta (brzytwy i scyzoryki).
245 . . . . .	Żółto-złota.
255 . . . . .	Brunatna.
265 . . . . .	Purpurowa.
285 do 290 . . .	Niebieskawa.
300 . . . . .	Indygowa (sprężyny zegarkowe).
330 . . . . .	Zielona.

#### ROZBIÓR SUROWCU I STALI.

§ 724. Surowiec i stal zawierają rozmaite pierwiastki, z których najważniejszemi są krzem i węgiel: bywa w nich nadto jeszcze siarka i fosfor: wskażemy tu treściwie sposób oznaczenia rozmaitych tych pierwiastków. Jeżeli mamy do czynienia z surowcem szarym lub z niehartowaną stalą, materyami, na które pilnik łatwo działa, to zamienia się je na opiłki. Jeżeli materyą daną do rozbioru jest surowiec biały albo stal hartowana, materye kruche i opierające się pielnikowi, wtedy używa się przyrządu, składającego się z walca zamkniętego w jednym końcu dnem stalowém (fig. 185), w który wchodzi stempel również stalowy; uderzając więc tym stemplem kawałki surowcu lub stali włożone do walca, otrzymujemy nierówny proszek, który się przez jedwabne przesiewa sito.

Jeżeli chodzi o oznaczenie węgla, to odważa się 5 gramów materji, miesza się ją z wielkim nadmiarem chromianu ołowiu; trzy czwarte mieszaniny od-

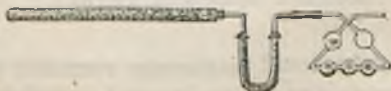
Fig. 185



dziela i najdokładniej miesza z chlorkiem potażu. Mieszaninę tę wkłada się do rurki szklanej (fig. 186) zatopionej w jednym końcu i podobnej do rurki używanej przy rozbiorach organicznych, a na wierzch sypie ową pozostałą czwartą część mieszaniny bez chlorku potażu. Do otwartego końca rurki stosuje się rurka *t* zgięta w *U*, mająca zatrzymać wilgoć z mieszaniny, a dalej aparat kulkowy Liebiga B. napełniony roz-

tworem potażu gryzącego, dla zatrzymania kwasu węglanego utworzonego przez spalenie węgla surowcu kosztem tlenu z chromianu ołowiu i chlorku

Fig. 186.



potażu. Zwiększenie więc wagi aparatu wskaże ilość utworzonego kwasu węglanego a zatem i wagę węgla zawartego w surowcu.

Ten prosty sposób pozwala oznaczyć ilość wszystkiego węgla zawartego w surowcu; ale widzieliśmy wyżej, że pierwiastek ten istniał w nim pod dwiema postaciami, a mianowicie w stanie węgla grafitowego, na który kwasy rozcieńczone nie działają i w stanie węgla mogącego się łączyć z wywiązującym się wodorem i tworzyć węglowodorki szpetnej woni. Jeżeli więc chcemy oznaczyć ilości węgla pod temi dwiema postaciami w danym surowcu, wtedy po ozna-

czeniu całkowitej ilości węgla pod temi dwiema postaciami w danym surowcu, wtedy po oznaczeniu całkowitej ilości węgla sposobem wskazanym, traktuje się pewną wagę surowcu słabym kwasem chlorowodnym: węgiel grafitowy, jako niezmienny pod wpływem kwasu, pozostanie. Ale jeżeli surowiec lub stal zawierają krzem, to ten ostatni zamieni się w krzemionkę nierozpuszczalną, która się z grafitem pomiesza. Dla oznaczenia dokładnego ilości grafitu, osad się suszy, waży i wypala w tlenie; ważenie powtórne wskazuje wagę krzemionki, a następnie przez różnicę, wagę węgla. To więc ostatnie postępowanie pozwala oznaczyć od razu ilość grafitu i krzemu zawartych w surowcu lub stali.

Siarka i fosfor mogą się wyznaczyć przez zamienienie ich w kwas siarczany i fosforny, czego się dokonywa traktując materję rozbieraną wodę królewską. Kwas siarczany strąca się z roztworu pod postacią siarczanu baryty a kwas fosforny pod postacią fosforanu żelaza.

### **CHROM.** R=26,3 lub 328,75.

§ 725. Chrom odkryty przez Vauquelin'a, otrzymuje się wystawiając mieszaninę 4 części tlenniku chromu z 1 częścią węgla, na działanie najsilniejszego hutniczego ognia, w tyglu miałem węglowym napełnionym.

Jeżeli wysoka ta temperatura przez czas stosowny utrzymywana była, to otrzymamy gębczą metaliczną masę, która jest węglikiem chromu. Dla oddzielenia węgla od metalu, potrzeba materję tę sproszkować i poddać nowemu wypaleniu zmieszawszy ją starannie z tlennikiem chromu i boraksem.

Można otrzymać czysty chrom metaliczny, rozkładając tlenik chromu potasem. Przedstawia on się wtedy pod postacią szarego metalicznego proszku, który zapala się ogrzewany w powietrzu.

Według P. Wöhler, chrom w proszku krystalicznym otrzymać można, rozkładając chlorek fioletowy cynkiem w wysokiej temperaturze.

W tym celu, do zwyczajnego tygla kładzie się mieszanina 1 części chlorku chromu z 2 częściami podwójnego chlorku potasu i sodu, a na wierzch 2 części śrutu cynkowego, który się znowu pokrywa warstwą powyższego roztopu. Następnie ogrzewa się tygiel stopniowo, aż dopóki masa nie dojdzie do czerwoności zarzającej. Skoro daje się słyszeć szmer wrzącego cynku, a za podniesieniem pokrywy dobywa się płomień zielony, wtedy ogień się miarkuje, a masa utrzymuje w stanie roztopionym przez dziesięć do piętnastu minut. Tygiel zdejmuje się z ognia, wstrząsa kilkakrotnie dla złączenia metalu i pozostawia do ostygnięcia. Pod zielonym zuzłem znajdujemy wtedy guzik stopionego cynku o błyszczącej powierzchni. Z niego łatwo chrom wydziela się kwasem azotnym, który rozpuszcza cynk a chrom pozostawia pod postacią szarego krystalicznego proszku, który pod mikroskopem przedstawia guziki krystaliczne wśród których rozróżnić się dają bardzo ostre romboedry z silnym blaskiem, cynowej barwy.

§ 726. Chrom pierwszym przygotowany sposobem jest metalem szarym, bardzo twardym, łatwo rysującym szkło i nie łączącym się z tlenem, aż dopiero za ogrzaniem do czerwoności. Rozpuszcza się łatwo w kwasie chlorowodornym i siarczanym rozcieńczonym, wydzielając wodór.

Ciężar jego gatunkowy wynosi 6,0.

Chrom z tlenem tworzy sześć oznaczonych związków, które dają się odwzorować następującym sposobem:

- 1) Tlenek chromu . . . CrO odpowiadający FeO.
- 2) Tlennik . . . . . Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> odpowiadający Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- 3) Tleno-tlennik . . . . Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> odpowiadający Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.
- 4) Kwas chromny . . . CrO<sub>3</sub> odpowiadający FeO<sub>3</sub>.
- 5) Kwas nadchromny . Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> odpowiadający Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.
- 6) Tlenek solny . . . . CrO<sub>2</sub>=CrO<sub>3</sub>.Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nie odpowiadający żadnemu znanemu związkowi żelaza.



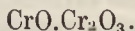
Więcej szczegółowo zajmiemy się tu tylko tlenkiem chromu i kwasem chromnym z powodu ich zastosowań.

TLENEK CHROMU.  $R=34,3$  lub  $428,75$ .

727. W stanie bezwodnym tlenku tego nie znamy podobnie jak i tlenku żelaza; dotychczas tylko wodan potrafiąno wydzielić. Otrzymuje się go przez dolanie potażu gryzącego do roztworu chlorku chromu. Z początku tworzy się ciemno-brunatny osad, który rozkłada wodę, pochłania jej tlen i przechodzi w daleko trwalszy związek. Nowy ten związek wzoru



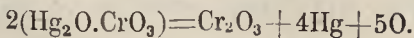
można porównać z tlenkiem żelaza magnetycznym, jako składający się z tlenku i tlenniku w sposób następujący:



TLENNİK CHROMU.  $R=76,6$  lub  $957,50$ .

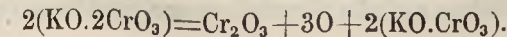
§ 728. Tlennik chromu w stanie czystym otrzymuje się bardzo rozmaitemi sposobami. Otrzymać go można:

1) Ogrzewając w tygielku porcelanowym chromian tlenku rtęci. Rtęć się ulatnia, część tlenu uchodzi w postaci gazu i otrzymujemy osad pięknej zielonej barwy. Działanie tu zachodzące można objaśnić równaniem:

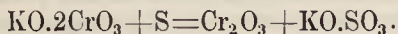


2) Ogrzewając dwuchromian potażu do czerwoności, tlen wydziela się jak poprzednio i otrzymujemy chromian obojętny potażu i tlennik chromu.

Przez przemywanie gorącą wodą, tlenek oddziela się od chromianu:



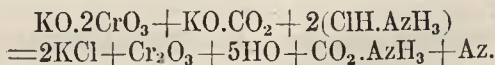
3) Ogrzewając do ciemnej czerwoności mieszaninę dwóch części dwuchromianu potażu i 1 część siarki. Kwas siarczany tworzący się kosztem tlenu z kwasu chromnego łączy się z potażem a pozostaje osad zielony tleniku chromu. Ten ostatni przemywa się wielokrotnie wrzącą wodą dla oddalenia siarczanu potażu, a tlenik wypala w zetknięciu z powietrzem dla pozbawienia siarki, którą w nadmiarze zawiera. Następujące równanie wskazuje nam odczyn chemiczny;



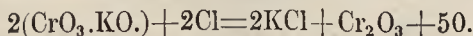
4) Ogrzewając do czerwoności mieszaninę

Dwuchromianu potażu 1 część,  
Salmiaku . . . . .  $1\frac{1}{2}$  części,  
Węglanu potażu . . . 1 część.

Tworzy się tu woda i węglan amonii wydzielające się pod postacią pary, a w osadzie otrzymuje się tlenik chromu i chlorek potasu; ten ostatni wydziela się przez mycie wodą gorącą. Działanie objaśnia się równaniem:

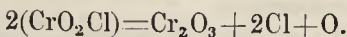


5) Chlor w temperaturze czerwonej rozkłada chromian potażu; wydziela się przytém tlen i otrzymujemy osad utworzony z chlorku potasu i tleniku chromu. Oddziela się je od siebie stosowném przemywaniem. Przygotowany tym sposobem (P. Fremy) tlenik przedstawia się pod postacią łuszek krystalicznych zielonej barwy:



6) Można go nakoniec otrzymać w małych romboedrycznych kryształach rozkładając w temperaturze czerwonej, w rurze porcelanowej, kwas *chlorochromny*,  $\text{CrO}_2.\text{Cl}$ . Przy końcu roboty, na ściankach rurki spostrzegamy mnóstwo drobnych kryształów bardzo ciemnej zielonej barwy; są one jednokształtne z glinką skryształizowaną bardzo są twarde i

narzynają szkło. Gęstość ich wynosi 5,21. Działanie wyrazić można w sposób następujący:

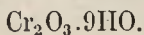


Tlenek ten pod temi rozmaitemi postaciami nierozpuszcza się w kwasach.

Dla otrzymania soli chromu, używa się wodanu tlenniku, związku otrzymywanego przez traktowanie roztworu tlenniku chromu amoniakiem. Tworzy się wtedy osad szaro-niebieskawy, łatwo rozpuszczalny w kwasach i roztworach alkalicznych. Wrzenie wydziela go w stanie bezwodnym z jego roztworów alkalicznych. Temperatura 100 stopni wystarczy również do wypędzenia zeń wody. W tym stanie łatwo się łączy z kwasami; ogrzany do czerwoności, nagle się rozżarza a zarazem traci swą rozpuszczalność w kwasach.

Tlenik chromu przedstawia zmiany mogące tworzyć sole z powierzchownością i własnościami odmiennymi. I tak, znamy sole zielone i sole fioletowe. Lecz jakikolwiek będzie układ cząsteczkowy tlenniku chromu, zawsze on po silnem wypaleniu przedstawia jednostajne własności.

Strącając amoniakiem fioletową sól chromową, otrzymujemy przez wysuszenie w próżni, przy zwyczajnej temperaturze, wodań, którego skład wyraża się wzorem:



Wodań ten odznacza się rozpuszczalnością swoją w kwasie octowym, jak niemniej w rozcieńczonym roztworze amonii lub potażu. Przy bardzo niewielkich wpływach, wodań ten znacznie się zmienia. Tak przez działanie wody wrzącej, przez obecność stężonych roztworów solnych, przez długie zetknięcie z wodą zimną, przez kilkodniowe pozostawienie w powietrzu lub w próżni; wodań ten już traci swą rozpuszczalność w wyżej wymienionych odczynnikach.

Rozbiór najwyraźniej okazuje, że zmiana ta jest tylko wpływem innego układu cząsteczkowego, a wcale nie pochodzi od straty części wody.

Dla odróżnienia obu produktów, P. Fremy dla drugiego zachowuje nazwę *tlenniku chromu*, a pierwszy nazywa *tlennikiem metachromnym*.

Skoro tlenik metachromny zmieniony został w zwykły tlenik chromu, to dla odzyskania go, dosyć jest ostatni przegotować z nadmiarem kwasu i strącić amoniakiem.

Takie również zmiany izomeryczne przedstawiają nam sole chromu fioletowe i zielone. W rzeczy samej, P. Fremy się przekonał, że kiedy fioletowa sól chromu zamienia się przez wrzenie w zieloną; to nie traci ona przytém ani kwasu ani zasady; strącając tlenik z nowój soli przez dodanie amoniaku i porównywając go z tlenikiem dostarczonym przez związek fioletowy, przykonywamy się, że pomiędzy dwiema temi zasadami istnieją bardzo wyraźne różnice, zupełnie takie same, jak wskazane poprzednio.

Zmiany więc, jakim w barwie i własnościach ulegają sole fioletowe pochodzą od przestawienia cząstek w tlenku wchodzącym do składu soli.

Dwa te stany izomeryczne tlenniku chromu w obecności amoniaku zachowują się niejednakowo. Tlenik zmieniony działaniem wody wrzącej nie oddziaływa na amoniak, gdy przeciwnie tlenik metachromny natychmiast zmienia barwę, przybiera odcień fioletowy i tworzy związek z rodzaju amidów; związek ten, poddany działaniu ciepła, wydziela wodę, dużo amoniaku i pozostawia bezwodny tlenik chromu.

Sole amoniakalne nie działają na tlenik metachromny; ale jeżeli go poddamy współczesnemu działaniu amoniaku i soli amoniakalnej, wtedy występuje zupełnie nowe zjawisko. Tlenik metachromny rozpuszcza się wtedy całkowicie i tworzy związki odznaczające się swą piękną różowo-fioletową barwą. Można je wydzielić w zupełnie czystym stanie strącając wyskokiem płyny różowe i ochraniając osady od rozkładającego działania wyskoku przez szybkie wysuszenie w próżni.



Wszystkie sole amoniakalne wpływają w ten sposób na rozpuszczenie tleniku metalicznego w amoniaku i tworzą związki barwne podobne do powyższego.

Związek powstający przez działanie chlorowodanu amonii ma piękną barwę fioletową w stanie suchym: woda w której go się rozpuszcza, przybiera silne zabarwienie różowo-fioletowe. Charaktery chemiczne pierwiastków sól tę składających, są całkowicie ukryte: i tak, odczyn jęj jest zaledwie alkaliczny; jakkolwiek amoniak w znacznej ilości do jęj składu wchodzi; azotan srebra nie sprawia żadnego osadu i niepodobna w niej wykryć śladu chromu. Ale jeżeli roztwór krótkiemu poddany zawrzeniu, to łatwo wykryć obecność powyższych pierwiastków.

Ciała stanowiące ciekawy ten związek rozdzielają się w takim stosunku:



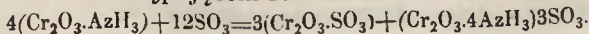
Ale nie taka jest bez wątpienia ich postać w związku.

Roztwór powyższego związku pozostawiony przez czas pewien w powietrzu, rozkłada się oddziaływając na pierwiastki wody. Wydziela się tu amoniak, salmiak się odtwarza i wkrótee osiada bezkształtny fioletowy produkt w małych zaokrąglonych ziarnach, przezroczystych, z odblaskiem tęczowym. Skład tej materji jest bardzo prosty; w rzeczy samej, zawiera ona tylko pierwiastki tleniku chromu i amonii. Woda wrząca całkowicie ją rozkłada; pierwiastki rozdzielają się w sposób następujący:

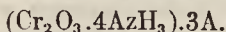


Stężone kwasy rozdwiająją związek powyższy na sól chromową i sól amoniakalną; prócz tego tworzy się jeszcze nowa zasada amono-metaliczna, nazwana przez P. Fremy zasada *różowo-chromową*, w której jeden równoważnik tleniku chromu zlewa się z 4 równoważnikami amoniaku.

Rozkład więc ciała fioletowego amido-chromnego można przedstawić następującem równaniem:



Sole różowo-chromowe wyrażają się wzorem ogólnym:



Roztwór ich jest prawie czysto różowy; sól najwyraźniej krystalizująca jest chlorowodan, którego skład wyraża się wzorem:



Sól ta z roztworu kwaśnego krystalizuje w piękne foremne ośmiościany; z chlorkami rtęci i platyny tworzy sole podwójne krystaliczne.

Zasada różowo-chromowa, nie jest, według P. Fremy, jedynym związkiem zasadowym, jaki się tworzy przy wzajemnym działaniu amoniaku i tlenu chromu.

Woda czysta rozkłada chlorowodan; tworzy się nowa sól, krystalizująca w słupy rombowe proste i inny jeszcze związek solny daleko rozpuszczalniejszy jak poprzednie.

Czy zaś zasada różowo-chromowa P. Fremy nie należy do owej grupy zasad wielo-amoniakalnych, na którą P. Hofmann świeżo zwrócił uwagę chemików? to następne doświadczenia rozstrzygną.

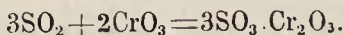
KWAS CHROMNY.  $R=50,3$  lub  $628,75$

§ 729. Kwas chromny otrzymuje się traktując gorący i stężony roztwór dwuchromianu potażu nadmiarem kwasu siarczanego najmocniejszego; utworzony kwas chromny przez ostudzenie osiada z płynu pod postacią igiełek pryzmatycznych różowo-fioletowych. Dla oczyszczenia, kładzie się je na niedopalonej porcelanie, która pochłania kwas siarczany umyślnie w nadmiarze użyty, dwusiarczan bowiem potażu rozpuszcza się w nim łatwo, kwas zaś chromny nie. Skoro kryształy całkowicie ociekną, rozpuszcza się je po wtórnie w wodzie i odparowuje w próżni.

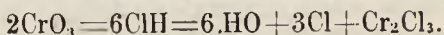
Kwas chromny poddany działaniu ciepła przybiera czarną barwę a przez oziębienie znowu ciemno-czerwoną barwę odzyskuje. Jest to kwas dosyć silny; bardzo łatwo rozpływa się w powietrzu przyciągając zeń wodę i rozlewa się w ciecz ciemno brunatną.

Kwas chromny używa się jako środek utleniający; jeżeli wyskok kroplami na kwas chromny krystaliczny puszczać będziemy, to wyskok się zapala a zarazem kwas chromny przechodzi w tlenik chromu.

Kwas siarkawy szybko rozkłada kwas chromny; powstaje przytém siarczan tleniku chromu:

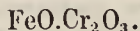


Kwas chlorowodorny zamienia go na chlornik z wydzielaniem chloru:



CHROMIAN POTAZU. R=97,3 lub 1216,25.

§ 730. *Chromian obojętny potażu* otrzymuje się przez ogrzanie do czerwoności w tygielku heskim mieszaniny 1 części saletry z 2 częściami żelaza chromowego, związku, którego skład wyraża się wzorem

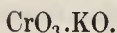


i który odpowiada jak widzimy, tlenkowi żelaza magnetycznemu w którym tlenik żelaza zastąpiony jest tlenikiem chromu. Po ostudzeniu masa się ługuje, a płyn żółty otrzymany i odparowany daje mieszaninę kryształów bezbarwnych i barwnych. Te ostatnie żółto-cytrynowe, bardzo silną własność barwienia posiadają.

Ponieważ użyta ruda zawiera materye krzemionkowe a zresztą przyrządy, w których się robota odbywa, są z gliny, wynika stąd, że współcześnie powstaje tu pewna ilość krzemianu i glinkanu potażu, soli, które przeszkadzałyby kry-

stalizacji chromianu. Pozbywa się ich łatwo dodając do płynu kwasu octowego, dopóki się odczyn kwaśny nie objawi; wtedy osiada krzemionka, a chromian obojętny przechodzi w dwuchromian. Ten ostatni oczyszcza się nową krystalizacją; na koniec zamienia się go znowu na chromian obojętny, dodając do roztworu jego czerwono-pomarańczowego, roztworu węglanu potażu, dopóki nie przybierze barwy żółto-cytrynowej.

Skład obojętnego chromianu potażu wyraża się wzorem:



Można go jeszcze otrzymać zastępując saletrę węglanem potażu; w tym jednak razie potrzebny jest udział tlenu z powietrza.

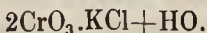
*Dwuchromian potażu* otrzymuje się dodając do obojętnego chromianu potażu kwasu azotnego i poddając mieszaninę odparowaniu. Osiadają wtedy bardzo wielkie kryształy ciemno-pomarańczowej barwy, nie zawierające wody krystalicznej. Używa się go jako bejcy, w fabrykach płócienek dla jego własności niszczenia materij organicznych przez ich utlenienie.

Dwa te związki kwasu chromnego z potażem używają się w wielkiej ilości w farbiarstwie.

Z pomocą chromianu potażu można łatwo otrzymać większą część chromianów nierozpuszczalnych; dosyć jest w tym celu używać podwójnego rozkładu.

Roztwór chromianu potażu daje osad pięknie żółty z solami ołowiu, jasno czerwony z solami rtęci i ciemno czerwony z solami srebra.

Gotując roztwór dwuchromianu potażu z kwasem chłorodornym, unikając nadmiaru kwasu, otrzymujemy bardzo piękną sól, której skład wyraża się wzorem:



Nadmiaru kwasu unikać potrzeba, inaczej sól całkowicie się rozłoży na chlorek potasu, chlor i chlorek chromu.



Związek powyższy, zwany *dwuchromianem chlorku potasu*, krystalizuje w słupey proste o podstawie kwadratowej, wielkie, bardzo foremne, niezmieniające się w powietrzu, pięknej pomarańczowej barwy. Woda rozkłada go na kwas chlorowodorny i dwuchromian potażu.

Ostatecznym wypadkiem działania kwasu chlorowodorowego użytego w nadmiarze, jest chlornik chromu, jak to wyraża równanie

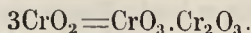


DWUTLENEK CHROMU CZYLI CHROMIAN TLENNIKU.

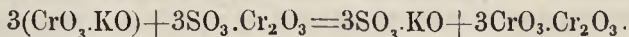
§ 731. Jeżeli azotan chromu ogrzewamy ostrożnie, to pozostaje nam gębczasta masa, zawierająca chrom i tlen w stosunku odpowiadającym wzorowi



którą jednak uważać należy jako chromian tlenniku zasadowego:



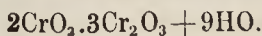
Chromian obojętny tlenniku chromu, długo uważany za szczególny tlenek pośredni, otrzymuje się puszczając kroplami roztwór chromianu potażu do soli obojętnej tlenniku chromu:



Sposób utworzenia tego związku, jak niemniej jego odczyny, okazują wyraźnie, że to jest chromian obojętny tlenniku chromu. Długie przemywanie rozkłada go, zabiera mu kwas chromny i pozostawia tlenik chromu.

Według P. Rammelsberg, otrzymać można trzeci chromian tlenniku chromu strącając alun chromowy roztworem chromianu potażu.

Skład soli tej wyraża się wzorem



KWAS NADCHROMNY.  $R=109,6$  lub  $1370,00$ .

§ 732. Kwas ten otrzymuje się działaniem wody utlenionej na kwas chromny. Jest to płyn niebieski bardzo nie trwały, którego własności całkowicie są nam nieznane.

Dla składu jego przyjmują wzór

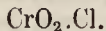


KWAS CHLOROCHROMNY.  $R=77,8$  lub  $972,50$ .

§ 733. Dla otrzymania kwasu chlorochromnego topi się mieszanina z 10 części soli kuchennej i 17 części dwuchromianu potażu. Mieszanina ta stopiona rozbija się w małe kawałki i kładzie w kolbę a następnie oblewa 30 częściami bardzo stężonego kwasu siarczanego. Skoro tylko kwas zetknie się z mieszaniną, zaraz pojawiają się dymy czerwone silne, które zbiera się w banię długoszyjową starannie ostudzoną. Jest to płyn czerwony bardzo ciemny, prawie czarny, najpodobniejszy do bromu. Jest on bardzo lotny i w powietrzu wydaje dymy podobne do kwasu podazotnego.

Związek kwasu tego z potażem otrzymuje się gotując roztwór dwuchromianu potażu ze słabym kwasem chlorowodnym, dopóki chlor nie zacznie się wydzielać. Przez ostudzenie osiadają kryształy czerwone bezwodne, niezmiennie w powietrzu.

Skład kwasu chlorochromnego wyraża się wzorem



□ Odpowiada kwasowi chlorosiarczanemu

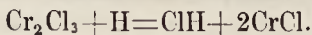


## ZWIĄZKI CHROMU Z CHLOREM.

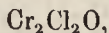
§ 734. Chrom z chlorem tworzy dwa związki, których skład wyraża się wzorami

CrCl odpowiadający CrO. R=61,8 lub 772,50  
i Cr<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> odpowiadający Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. R=159,1 lub 1988,75.

*Chlorek* otrzymuje się przepuszczając strumień suchego tlenu przez chlornik bezwodny ogrzany do czerwoności. Wydziela się przytém kwas chlorowodorny. W rzeczy saméj

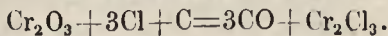


Jest to ciało bezbarwne, krystaliczne, rozpuszczające się łatwo w wodzie. Roztwór ten pozostawiony w powietrzu, pochłania tlen szybko i zielenieje. Tworzy się w tym razie tlenochlorek, którego skład wyraża się wzorem



i który taki do tlenniku chromu ma stosunek, jak kwas chlorochromny do kwasu chromnego.

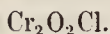
Na zielony tlennik chromu chlor nie działa, nawet przy wysokości temperaturze. Przeciwnie chlor bardzo dobrze działać będzie na mieszaninę dokładną tlenniku z proszkiem węgla. Wydziela się wtedy tlenek węgla i przeparuwują kryształy bardzo świetnej fioletowej barwy, stanowiące bezwodny *chlornik chromu*. Działanie wyraża się wzorem:



Chlornik chromu pod tą postacią nierozpuszczalny jest w wodzie, kiedy chlorek w znacznej rozpuszcza się ilości. Dziwna jednak rzecz i dotąd jeszcze nie wyjaśniona, jakkolwiek podobne zjawiska codziennie mają miejsce, że dosyć jest najmniejszą ilość chlorku chromu dodać do wody mającej w zamieszeniu chlornik chromu, a chlornik ten na-

tychmiast się rozpuszcza. Przechodząc w tę rozpuszczalną postać, chlornik chromu zmienia swoje własności zachowując zawsze tenże sam skład.

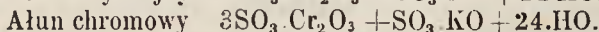
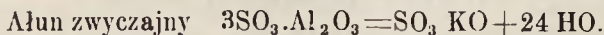
Zielona odmiana chlorniku chromu na zimno ustępuje tylko  $\frac{2}{3}$  swego chloru będąc traktowana azotanem srebra; tworzy się wtedy tlenochlorek, którego wzór jest



Ciało to odpowiada tlennikowi chromu.

#### ALUNY CHROMOWE.

§ 735. Siarczan tlenniku chromu, jednokształtny z siarczanem glinki, może go zastępować w zwyczajnym alunie o zasadzie potażowej i dawać związek solny, który i taką samą ma postać i podobny wzór chemiczny. I tak mamy:



Alun chromowy łatwo otrzymać można rozpuszczając 300 gramów dwuchromianu potażu w 1 litrze wody do której dodano 500 gramów kwasu siarczanego. Działając na płyn ten ostudzony ciałami redukującymi, jak wyskokiem, cukrem lub kwasem siarkawym, otrzymujemy po dniach kilku wielkie kryształy ośmiościenne ciemnej czerwono-fioletowej barwy.

Sól ta rozpuszcza się w zimnej wodzie i daje roztwór brudno-fioletowy; roztwór ten, ogrzewany stopniowo do 80 stopni, staje się zielonym; przez odparowanie daje masę niekryształiczną i nie osadza już kryształów alunu. Produkt taki gumowy tworzy się również skoro parujemy roztwór złożony z zielonego siarczanu chromu i siarczanu potażu.

Z tego więc badania wynikać się zdaje, że odmiana tylko fioletowa tlenniku chromu jest jednokształtna z glinką, a zatem mogąca ją zastępować w związkach bez zmiany postaci kryształicznej.



§ 736. Pomiędzy trzema ostatnimi przez nas badanymi metalami, istnieje pewne ciekawe podobieństwo, które tu kilkoma przypomniami słowami dla streszczenia niejako ich historii. Ciężar ich równoważników jest bardzo bliski, może nawet ściślejsze oznaczenie dałoby tę samą dla wszystkich trzech liczbę. Wszystkie trzy dla stopienia swego, wymagają najwyższej temperatury, jaką otrzymać można w dobrym hutniczym piecu. Na wszystkie trzy łatwo rozcieńczone działają kwasy.

Tlenek chromu, żelaza i manganu, są potężnymi zasadami, mogącemi tworzyć dobrze oznaczone i krystaliczne sole, ale tak niestałymi, kiedy się je ze związków wydziela, że dwa pierwsze w stanie wolnym są nam jeszcze nieznanne jako tlenki bezwodne.

Tlenniki są to słabe zasady, które przez pochłanianie ilości tlenu równą téj, jaką już posiadają, tworzą prawdziwe kwasy, mogące tworzyć całkowicie jednokształtne związki.

Istnieje więc jedným słowem tak ścisły związek pomiędzy temi rozmaitemi metalami i glinem, stanowiącym przejście od nich do następnych metalów, że badania ich całkowicie rozdzielać nie podobna.

Dwa metale, o których następnie treściwie powiemy, kobalt i nikiel, przedstawiają jeszcze większe do siebie podobieństwo, aniżeli poprzedzające, co się niebawem okaże.

#### CHARAKTERY WYBITNE SOLI CHROMOWYCH.

§ 737. Potaż albo soda z solami tlenku dają osad ciemno-brunatny zmieniający się na jasno brunatny z solami tlenniku, osad jest zielony lub fioletowy, rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika. Jeżeli roztwór ten gotujemy, to wszystkie tlenniki zielony opada, a płyn się odbarwia. Amoniak daje osad fioletowy szarawy, płyn barwi się na czer-

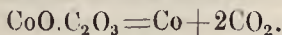
wono za użyciem nadmiaru amoniaku; ale wszystek tlenik się strąca, jeżeli mieszaninę doprowadzimy do wrzenia.

Siarkowodor nie działa na sole tlenniku. Siarkowodany dają osad czarny z solami tlenku, z solami tlenniku otrzymany osad jest wodanem tlenniku szaro-zielonawym. Ten ostatni, stopiony z saletrą i węglanem sody, zamienia się w chromian alkaliczny, rozpuszczający się w wodzie i nadający jej barwę żółtą.

Pod dmuchawką, w płomieniu zewnętrznym, sole chromu z boraksem dają perłę przezroczystą zabarwioną szmaragdowo.

### KOBALT. R=29,5 lub 368,75.

§ 738. Kobalt w pracowniach chemicznych otrzymuje się przez rozkład tlenniku kobaltu proszkiem węgla. Otrzymany w tym razie metal zanieczyszczony jest węglem; aby go czystym otrzymać, używa się szczawianu kobaltu, który się ogrzewa przy bardzo wysokiej temperaturze w małym porcelanowym tygielku umieszczonym w tyglu glinianym oblepionym gliną. Szczawian rozkłada się na kwas węglany, który ulatuje i na kobalt metaliczny zbierający się w guzik na dnie tygielka:



Czysty kobalt otrzymuje się również rozkładając wodorem tlenik kobaltu; otrzymuje się wtedy pod postacią czarnego pyrofosforycznego proszku.

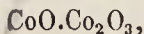
§ 739. Kobalt jest metalem jasno-szaro-stalowej barwy. wypolerowany podobny jest do srebra, mało kowalny, topliwy w temperaturze bliskiej topliwości żelaza. Gęstość jego jest 8,5.

Powietrze i woda nie działają na kobalt w temperaturze zwyczajnej; ogrzany do czerwoności kobalt, utlenia się w powietrzu, a w tlenie płonie czerwonym płomieniem.

Kwas siarczany i chlorowodorny, rozpuszczają go powoli z wydzieleniem wodoru. Kwas azotny gwałtownie go rozpuszcza.

TLENEK KOBALTU.  $R=37,5$  lub  $468,75$ .

§ 740. Otrzymuje się go ogrzewając kobalt metaliczny w zetknięciu z powietrzem, albo lepiej dolewając potażu gryzącego do roztworu soli kobaltowej; osad, przemyty na-przód starannie, poddaje się następnie wypaleniu w zamkniętych naczyniach. Tlenek ten jest szaro-popielatęj barwy; pochłania tlen skoro się go ogrzewa w powietrzu i tworzy tlenek pośredni, dający się wyrazić wzorem:



odpowiadający tlenkowi żelaza magnetycznemu.

Tlenek kobaltu rozpuszcza się w kwasach i tworzy sole zabarwione czerwono. Skład jego wyraża się wzorem:



Tlenek kobaltu łączy się z alkaliarni i tlenkami metalicznemi; ogrzewany w tygielku srebrnym z potażem, daje związek pięknie niebieski, który woda całkowicie niszczy.

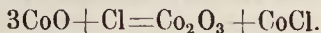
Amoniak i węglan amonii rozpuszczają go przybierając czerwono-żółtą barwę.

Używa się w sztukach do zabarwienia szkła i malowania na porcelanie.

TLENNİK KOBALTU.  $R=83$  lub  $1037,5$ .

§ 740. Związek ten otrzymuje się pod postacią wodoru działając podchlornem potażu na wodor tlenku kobaltu świeżo strącony. Można go również otrzymać przepuszcza-

iąc strumień chloru przez wodan tlenku kobaltu w wodzie zawieszony. Tworzy się wtedy chlorek i tlenek kobaltu:



Przez przemywanie chlorek się wydziela a tlenek pozostaje czysty.

W stanie bezwodnym jest on czarny. Ciepło rozkłada go zmieniając w tlenek solny  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Otrzymuje się go, według P. Becquerel pod postacią dobrze wykształconych kryształów utrzymując przez długi czas tlenek roztopiony w zetknięciu z potażem gryzącym.

Jest to słaba zasada, rozpuszczająca się w niektórych kwasach, a mianowicie w kwasie octowym i dająca płyny brunatne, które najlżejsze ciepło rozkłada. W tym razie, tlen się wydziela i ostatecznie otrzymuje sól tlenku.

#### CHLOREK KOBALTU. R=65 lub 812,5

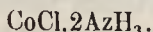
§ 741. Otrzymuje się go gotując kobalt metaliczny lub tlenek kobaltu ze stężonym kwasem chlorowodornym. Roztwór czerwony krystalizuje w drobne kryształy do granatu podobne; kryształy te, lekko ogrzewane, stają się pięknie niebieskimi, a przez ostudzenie swoją pierwotną odzyskują barwę. Jeżeli rozcieńczonym roztworem chlorku kobaltu napiszemy coś na papierze, to po wyschnięciu litery przedstawiają na papierze zaledwo widzialny ślad różowy; ale jeżeli je ostrożnie ogrzewać będziemy, to wkrótce przybiorą błękitną ciemną barwę. Własność ta pozwala używać chlorek kobaltu jako atrament sympatyczny. Zmiana ta barwy jest zapewne jednym z przypadków jednoskładności (izomeryi); co wszelako jest pewna, to że jeżeli kryształy czerwone umieścimy w rurce zatopionej na lampie i lekko je ogrzewać będziemy, to przybiorą one pyszną niebieską barwę, jakkolwiek najmniejsza ilość wody nie skropi się w zimnej części rurki, co usuwa wszelkie przypuszczenie odwodnienia.



Skład chlor ku kobaltu wyraża się wzorem



Chlorek kobaltu pochłania suchy amoniak i tworzy związek wyrażony wzorem



## SMALTA ALBO ULTRAMARYN.

§ 742. Główne zastosowanie tlenku kobaltu jest przy otrzymywaniu ultramarynu, gatunku niebieskiego szkła, otrzymywanego z rudy kobaltowej, będącej związkami metalu tego z arsenem i siarką, a zawierającej nadto pewną ilość niklu. W tym celu, praży się naprzód rodzimy arsenosiarek kobaltu dla wydzielenia większej części arsenu przez ulotnienie. Pozostałość po wyprażeniu mięsza się najdokładniej z piaskiem białym i węglanem potażu, a następnie topi. Na dnie tygla osiada materya metalicznej postaci, zwana *speissem*; jest to związek arsenków niklu i żelaza. Nad tym produktem pływa materya szklista niebieskiej barwy. Po ostygnięciu zbiera się to szkło, proszkuje, proszek otrzymany zawiesza w wodzie; stosownie do dłuższego lub krótszego czasu, przez jaki materya ta pozostaje zawieszona w wodzie, otrzymuje się mniej lub więcej delikatny proszek tem jaśniejszej niebieskiej barwy, im jest delikatniejszy.

Farby téj niebieskiej (jako emalia), używa się w malowaniu na porcelanie; znosi ona bardzo wysoką temperaturę bez zmiany. Używają jęj również w fabrykacyi papieru dla nadania błękitnego odcienia massie; stanowi to tak nazywane *niebieszczenie papieru*.

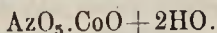
## BŁĘKIT KOBALTOWY, ALBO BŁĘKIT THENARDA.

§ 743. Przy pomocy tlenku kobaltu otrzymuje się jeszcze jedna niebieska materya barwna, zwana *blekitem Thenarda*, a to w sposób następujący: Roztwór fosforanu potażu wlewa się do roztworu soli kobaltowej, miesza się następnie dokładnie osad niebieski fosforanu kobaltu z ośm razy większą objętością glinki galaretowatej, mieszaninę suszy, a następnie ostrożnie wypala. Tym sposobem otrzymuje się proszek niebieski bardzo piękny, którego barwę podwyższyć można wypalając go w tlenie, co się dokonywa umieszczając nieco tlenniku rtęci na dnie tygla.

Farba ta używa się w malarstwie.

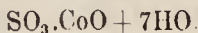
AZOTAN KOBALTU.  $R=91,5$  lub  $1143,75$ .

§ 744 Sól ta otrzymuje się przez rozpuszczenie tlenku w kwasie azotnym. Roztwór przez odparowanie osadza czerwone, rozplywające się kryształy, których skład wyraża się wzorem:

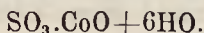


SIARCZAN KOBALTU.  $R=77,5$  lub  $968,75$ .

§ 745. Związek ten otrzymuje się rozpuszczając tlenek kobaltu w kwasie siarczanym. W zwyczajnej temperaturze krystalizuje z 7 równoważnikami wody; skład jego wyraża się wzorem:



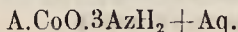
Jest on jednokształtny z siarczanem żelaza. Około 30 stopni, krystalizuje z 6 równoważnikami wody. Ma on wzór



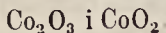
Pod tą postacią jest on jednokształtny z siarczanem magnezyi.

Dolewając do roztworu powyższych soli roztworu węgla-  
nu alkalicznego, otrzymujemy różowy osad wodowęglanu  
kobaltu.

§ 746. Z obszerniej pracy P. Fremy wynika, że sole ko-  
baltu traktowane nadmiarem amoniaku bez wpływu tlenu  
lub powietrza, łączą się z tém alkali i tworzą pierwszy sze-  
reg związków, które oznacza nazwą soli *amonowo-kobal-  
towych* i które zdają się powstawać ze związku jednego ró-  
wnoważnika soli kobaltowej z trzema równoważnikami a-  
moniak. Sole te są trwałemi, jeżeli są suche lub jeżeli ma-  
ją przy sobie nadmiar amoniaku, ale czysta woda rozkłada  
je natychmiast ze wzburzeniem, wydziela amoniak i tworzy  
osad zielony soli zasadowej tlenku kobaltu. Skład ich wy-  
raża się wzorem ogólnym



Jeżeli na sole powyższe działamy tlenem, to gaz ten szyb-  
ko pochłaniany zostaje i można otrzymać cztery nowe sze-  
regi związków, które P. Fremy oznacza nazwą *soli amonó-  
wo-kobaltowych przetleńionych*; bo wszystkie te sole zawie-  
rają współcześnie i elementa amoniaku i tlenki kobaltu ma-  
jące wzór



Wszystkie te sole rozkładają się działaniem alkaliów; ale  
rozkład objawia się dopiero za doprowadzeniem płynu do  
wrzenia; tworzy się wtedy amoniak, wodan tlenu kobal-  
tu i w pewnych razach tlen: sole te zdają się więc zawie-  
rać zasady poczwórne utworzone z kobaltu, tlenu, wodoru  
i azotu. W niektórych razach, zasady te wydzielić się dały,

w innych ugruppowanie ich znika jak skoro starano się wydzielić je ze związku solnego. Czy złożone te zasady są trwałymi, czy nie, niemniej wszelako przedstawiają one ciekawe charaktery zasad amono-metalicznych.

Zachodzi teraz pytanie: czy zasady amonowo-kobaltowe utworzone są przez związek amoniaku z rozmaitemi tlenkami tego metalu, czy zaś uważać je należy jako powstałe z cząsteczki amoniaku, w której część wodoru zastąpiona została przez ilości równoważne kobaltu i przypuszczalnego związku  $AzH_4$ ?

Ostatnia ta hipoteza zbliżałaby ciekawe te związki do owych, które niedawno zbadał P. Hofmann pod nazwą *zasad wieloamonowych*; związki więc te stanęłyby obok soli amonowo-platynowych tak dobrze zbadanych przez PP. Gros, Reizet, Peyrone i t. p., o których nieco wspomnimy, mówiąc o platynie.

#### CHARAKTERY SOLI KOBALTOWYCH.

§ 746. Sole kobaltowe mają zwykle barwę czerwono-porzeczkową, lub brzoskwińową.

Potaż lub soda, dają z ich roztworami osad niebiesko-lawendowy. Amoniak nie strąca nic z roztworów zawierających nadmiar kwasu: tworzy się wtedy sól podwójna amoniakalna nierozkładająca się nadmiarem amoniaku. Węglany alkaliczne dają różowy osad węglanu. Żelazocyanek potasu osad zielono-szarawy. Siarkowodor nie wywiera żadnego działania na roztwory kwaśne; siarkowodory dają czarny osad siarku.

Sole te ogrzewane pod dmuchawką z boraksem, dają perłę charakterystycznej niebieskiej barwy.



**NIKIEL.** R=29,5 lub 368,75.

§ 748. Wszystko cośmy powiedzieli o otrzymywaniu kobaltu, ściąga się całkowicie i do niklu.

Metal ten czysty, jest biały, niezmienny w powietrzu, kowalny, ciągly, dający się walcować i w druty wyciągać. Gęstość kutego metalu jest 8,67. Jest tak prawie magnetyczny, jak żelazo; własność tę za ogrzaniem do 350 stopni traci.

Węgiel łącząc się z nim, powiększa jego topliwość.

W bardzo wysokiéj temperaturze pali się w tlenie. Rozpuszcza się łatwo w rozcieńczonym kwasie siarczanym i chlorowodorowym z wydzieleniem wodoru.

## TLENKI NIKLU.

§ 749. Tlen z niklem tworzy dwa tlenki, tlenek i tlennik.

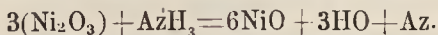
*Tlenek niklu* otrzymuje się strącając roztwór soli niklowéj potażem gryzącym. W stanie wodanu przedstawia zielono-jabłkowe zabarwienie; bezwodny jest szaro-popielaty.

*Tlennik niklu* otrzymuje się takim samym sposobem, jak tlennik kobaltu. Tworzy proszek czarny rozpuszczający się w kwasie siarczanym z wydzieleniem tlenu, a w kwasie chlorowodorowym z wydzieleniem chloru; podobnie więc, jak tlennik kobaltu, należy do grupy tlenków szczególnych.

Ciepło go rozkłada wydzielając tlen i zamieniając na tlenek.

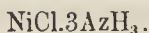
Amoniak podobaież; azot się wydziela, a tlennik przechodzi w tlenek.

Działanie to daje się wyrazić w sposób następujący:



*Chlorek niklu* bezwodny otrzymać można albo przepuszczając strumień suchego chloru przez metal do czerwoności ogrzany, albo wypalając ostrożnie chlorek wodny. Związek ten jest lotny i osiada na zimnych częściach przyrządu pod postacią pięknych żółtych łuszczyk, nadzwyczajnie podobnych do aurum mussivum.

Wodor rozkłada go w czerwoności tworząc masę spójną i błyszczącą metalicznego niklu. Pochłania suchy amoniak tworząc związek wyrażony wzorem



Chlorek wodny otrzymuje się, traktując tlenek lub wodań kwasem chlorowodornym. Odparowanie płynu daje kryształy zielono-szmaragdowej barwy, wietrzejące w powietrzu.

#### SPIŻE NIKLU.

§ 750. Nikiel z metalem tworzy rozmaite spiże, z których najważniejszy jest spiż z miedzią i cynkiem, znany pod nazwą *nowotnego srebra*, *paksongu*; *argentanu*. Spiże te używają się na wyrób sztucców stołowych i ozdób do powozów, szorów i t. p.; a stosunek użytych metalów bywa różny wedle przeznaczenia spiżu. Najpospoliciej używany, składa się z 3 części miedzi, 1 części niklu i 1 części cynku; jest on biały, ciągły i bardzo pięknie polerować się daje. Prawie wszystek nikiel z rud otrzymywany, używa się na wyrób podobnych spiżów.

§ 751. Nikiel i kobalt, mają równoważnik przedstawiający ściśle tę samą wagę i obadwa te metale stale towarzyszą sobie w przyrodzie. Tlenek ich, nierozpuszczalny w potażu, łatwo się rozpuszcza w amonii. Obadwa tworzą sole barwne, których skład jest najzupełniej odpowiedni.

Krystalizują one z jednakowym stosunkiem wody; posiadają nadto wielką dążność do tworzenia soli podwójnych.

Sole te prócz tego wyraźne podobieństwo z solami magnezowymi okazują.

Ponieważ kobalt towarzyszy prawie zawsze niklowi w jego rudach i odwrotnie, przeto koniecznie szukać musiano sposobów rozdzielenia tych metali. Sposoby te są bardzo liczne, opiszemy je tu w skróceniu.

P. Laugier radzi metale te strącać węglanem rozpuszczalnym, a na osad dobrze przemyty, działać nadmiarem kwasu szczawowego; węglany wtedy zamieniają się na szczawiany nierozpuszczalne. Szczawiany te rozpuszcza się w nadmiarze amonii, a płyn pozostawia w zetknięciu z powietrzem. Sól niklowa opada stopniowo pod postacią zielonego proszku w miarę, jak amoniak się ulatnia. a wszystka sól kobaltowa pozostaje w roztworze barwiąc go na czerwono. Ostatecznie rozdziela się tlenki przez wypalenie soli.

Metoda Philipsa polega na rozpuszczeniu mieszaniny dwóch tlenków w dostatecznej ilości amonii, a następnie na traktowaniu rozcieńczonego roztworu wielkim nadmiarem potażu, który strąca sam tylko nikiel.

P. H. Rose, rozpuszcza mieszaninę obudwu tlenków w nadmiarze kwasu chlorowodorowego, płyn rozcieńcza wodą, a następnie przepuszcza strumień chloru aż do zupełnego nasycenia.

Chlorek kobaltu przechodzi całkowicie w chlornik, chlorek zaś niklu niezmienny pozostaje. Skoro zamiana ta jest zupełna, dodaje się nadmiaru węglanu baryty w proszku, który lekko ogrzewa się z płynem przez dwanaście do dwudziestu godzin. Tlenek kobaltu się strąca i miesza z nadmiarem węglanu baryty. Osad przemyty należy zimną wodą, rozpuszcza się następnie w kwasie chlorowodorowym. a po odłączeniu baryty kwasem siarczanym, tlenek kobaltu strąca się potażem gryzącym.

Roztwór po oddzieleniu tlenku kobaltu, przedstawia czysto zielone zabarwienie. Z niego, jak poprzednio, barytę wyłącza się kwasem siarczanym, a tlenek niklu strąca potażem.

P. Liebig podał sposób rozdzielenia opierający się na własności rozkładu rozcieńczonymi kwasami podwójnego cyanku niklu i potasu, kiedy związek kobaltowy odpowiedni opiera się ich działaniu.

Do roztworu solnego obudwu tlenków doléwa się cyanku potasu, dopóki osad pierwiastkowo utworzony nie rozpuści się zupełnie. Płyn poddaje się wrzeniu przez kilka minut, a następnie pozostawia do ostygnięcia; wtedy dodaje się do niego rozcieńczonego kwasu siarczanego, który tworzy osad zielonawy. Roztwór zawiera wszystek kobalt pod postacią podwójnego cyanku i osad niklowy.

Metoda P. Fischer zalecająca się zarazem swoją dokładnością i prostotą, polega na nierozpuszczalności w wodzie podwójnego azotonu kobaltu i potażu, i na wielkiej rozpuszczalności odpowiedniej soli niklowej. Roztwór solny obudwu metalów paruje się do suchości, osad rozpuszcza w niewielkiej ilości wody, a następnie doléwa stężonego roztworu azotonu potażu, do którego dodano kwasu octowego w nadmiarze. Wszystek kobalt opada pod postacią proszku pięknej żółtej barwy. Osad rzuca się na sączek, następnie przemywa wodą amoniakalną. Wszystek nikiel zawiera się w płynie przesączonym, z którego strąca się potażem. Ponieważ skład soli kobaltowej nie przedstawia stałych wypadków, rozpuszcza się ją więc w kwasie azotnym i oznacza ilość kobaltu zwyczajnymi sposobami.

#### CHARAKTERY SOLI NIKLOWYCH.

§ 752. Sole niklowe zabarwione są na zielono-szmaragdowo: smak ich z początku słodki, następnie staje się ostrym i metalicznym.



Potaż i soda dają osad zielono-jabłkowy, za dolaniem ich do roztworu soli niklowej.

W roztworach kwaśnych, amoniak nie tworzy osadu; w roztworach obojętnych tlenek w części się tylko strąca, rozpuszcza się powtórnie w nadmiarze odczynnika, a płyn przybiera niebiesko-fioletową barwę.

Z węglanami alkalicznymi daje osad jasno-zielony węglowodanu.

Siarkowodor nie wywiera żadnego działania na roztwory kwaśne; w płynach obojętnych osad jest tylko cząstkowy. Siarkowodory alkaliczne dają osad czarny siarku wodnego.

Żelazocyjanek potasu daje osad żółto-zielonawy żelazocyanku niklu.

Sole niklu z boraksem, dają w płomieniu wewnętrznym perłę nieprzezroczystą zabarwioną na szaro niklem metalicznym; w płomieniu zewnętrznym perła jest barwy ciemno-żółtej, wpadającej w brunatną, prawie całkowicie odbarwiająca się po ostudzeniu.

## **CYNK.** R=32,75 lub 409,37.

§ 753. Odkrycie cynku sięga dosyć dalekich czasów; starożytni używali go już do mnogich spizów.

Metal ten w stanie rodzimym nie istnieje; znajdujemy go albo w związku z siarką i wtedy stanowi minerał zwany *blendą*, albo w związku z kwasem węglanym i wtedy stanowi *galman*.

Cynk handlowy nie jest czysty; zawiera on w bardzo małej wprawdzie ilości, ale dosyć stale, żelazo, ołów, arsen i t. p. od których się wydziela przez poddanie jednemu lub kilku przeprowadzeniom. W tym celu postępuje się sposobem następującym: Bierze się tygiel gliniany, którego dno z otworem opatrzone jest rurą glinianą wznoszącą się wewnątrz tygla do jego połowy. Rura ta przechodzi przez

trzon, ruszt i spód pieca i kończy się nad naczyniem zawierającym wodę. Urządziwszy tak aparat, tygiel do połowy napełnia się cynkiem, następnie zasklepia starannie i ogrzewa do białości. Metal wtedy paruje, para jego przechodzi przez rurę, w niej skrapla się na płyn i kroplami spada do podstawionego naczynia.

Tym sposobem przepędzony cynk, zawiera jeszcze ołów, który się zawsze z parą cynku unosi, jakkolwiek jest mniej lotnym od cynku. Najlepszy więc sposób otrzymania czystego cynku, jest rozkład tlenku jego węglem. W tym celu robi się ścisła mieszanina tlenku, cynku i cukru i wypala w tygielku. Materya zwęglona wkłada się do rurki porcelanowej i ogrzewa stosownie; jeżeli piecyk będzie lekko pochylony, to zredukowany metal ulatnia się i zagęszcza w najchłodniejszej części rurki, a ztąd ścieka do podstawionego naczynia. Jeżeli rurka się zapcha, to należy ją przepchnąć pałeczką szklaną, a lepiej żelaznym prętem.

§ 754. Czysty cynk posiada niebieskawą barwę. Odłam ma krystaliczny. Przez wolne stygnięcie krystalizuje w grupy czworokątnych słupów. Według P. Nicklès, cynk może jeszcze krystalizować pod postacią dwunastościanów rombów, zupełnie podobnych do kryształów kobaltu szarego. Kruchy przy temperaturze zwyczajnej, jeszcze kruchszym się staje ogrzany wyżej 200 stopni; jest on wtedy tak łamliwy, że łatwo w moździerzu na proszek utrzeć się daje. Ale co dziwniejsza i najmniej spodziewana a naczem mnogie zastosowania cynku polegają, to wielka jego kowalność w temperaturze od 100 do 150 stopni

Ogrzewany w przystępie powietrza, płonie bardzo świetnie, wydając białe dymy, co ztąd pochodzi, że utworzony stały tlenek cynku, osadza się w płomieniu, jak sadza w płomieniu oświetlającego gazu i rozżarzona żywem błyszczy światłem. Gęstość cynku stopionego wynosi 6,86, walcowanego 7,21. Topi się pomiędzy 450 a 500 stopniami i paruje w białości. Waga równoważnika 32,75.

Cynk jest metalem bardzo się łatwo utleniającym; powierzchnia jego szybko w powietrzu blask traci, ale bar-

dzo cienka powłoczka tlenku tworząca się na powierzchni stanowi rodzaj pokostu chroniącego metal od dalszego utlenienia.

Cynk rozkłada parę wodną wyżej 100 stopni. W większej części kwasów rozpuszcza się z wydzieleniem wodoru. Wodany potażu i sody, również go z wydzieleniem wodoru rozpuszczają; tworzy się wtedy cynkan potażu lub sody. Działanie miewa miejsce nawet w zwyczajnej temperaturze, jeżeli w płynie obok cynku zanurzymy blachę żelazną.

TLENEK CYNKU.  $R=40,75$ , lub  $509,37$ .

§ 755. Jeden tylko znany tlenek cynku. Otrzymać go można albo w stanie bezwodnym, albo w stanie wodnym, Tlenek bezwodny otrzymuje się paląc metal w tyglu w zetknięciu z powietrzem; metal wtedy zapala się tworząc materię białą, której jedna część trzyma się tygla, druga zaś, pochodząca z utlenienia pary metalu, uchodzi w powietrze pod postacią gęstej, kłaczkowatej pary. którą dawni chemicy nazywali *lanu philosophica* albo *pampholix*. Tlenek przystający do tygla oddziela się dla ułatwienia przystępu powietrzu, a oczyszcza się go przez szlamowanie dla oddzielenia cząsteczek metalu, które będąc pokryte tlenkiem, nie utleniły się całkowicie.

Tlenek ten otrzymuje się łatwiej i czystszy, rozkładając ciepłem azotan lub węglan wodny cynku.

Tlenek wodny otrzymuje się traktując rozpuszczoną jakąkolwiek sól cynkową, stosowną ilością potażu gryzącego; otrzymany osad biały wodanu tlenku cynku zawiera zawsze pewną ilość potażu, której przemyciem oddzielić nie można.

Czysty tlenek cynku jest zupełnie biały; za ogrzaniem żółknie, ale po ostygnięciu barwę swą odzyskuje; zachodzi więc tu dwukształtność przechodnia. Rozpuszcza się w potażu gryzącym; roztwór odparowany pozostawia biały osad

solny, przyciągający wilgoć z powietrza. Soda i amoniak gryzący tak samo się z nim zachowują.

Od pewnego czasu używają tlenku cynku w wielkiej ilości przy malowaniu olejnym, zamiast blejwasu; gorzej on mięsza się z olejami jak blejwas, ale nie czernieje pod wpływem wyziewów siarczanych.

CHLOREK CYNKU. R=68,25 lub 853,12.

§ 756. Cynk szybko się w kwasie chlorowodornym rozpuszcza z wydzieleniem wodoru. Jeżeli po nasyceniu całkowitem roztworu, poddamy go odparowaniu, otrzymamy ostatecznie materię topliwą, do masła podobną, co jęj niegdys zjednało nazwę *masła cynkowego*. Jeżeli parowanie nie zbyt się posuwa daleko, związek krystalizuje. Woda i wyskok rozpuszczają go w znacznej ilości. Na gorąco, pomiędzy wyskokiem a chlorkiem cynku, zachodzi odczyn, który tworzy rozmaite produkta, pomiędzy któremi znajduje się i eter apteczny.

Chlorek cynku topi się przy 250 stopniach; można go ogrzać do 400 a jeszcze pary widocznej nie daje. Właśność ta pozwala go użyć na kąpiele przeznaczone do ogrzewania ciał do pewnej oznaczonej stałej temperatury.

Skład chlorku cynku wyraża się wzorem



Tlenek i chlorek cynku łączą się w wielu stosunkach i tworzą ściśle oznaczone związki.

BROMEK CYNKU. R=112,75 lub 1409,37.

§ 757. Związek ten otrzymuje się puszczając parę bromu na cynk ogrzany do czerwoności. Moznaby go również otrzymać rozpuszczając tlenek w kwasie bromowodornym.



Związek ten, podobnie jak inne rozpuszczalne związki cynkowe ma smak słodkawy i ściągający. Bardzo łatwo rozpływa się i prawie niekrystalizuje. Topi się w czerwoności dając ciecz bezbarwną, która przy wyższém cieple ulatnia się pod postacią białych dymów. Wyskok i eter łatwo go rozpuszczają.

Skład jego wyraża się wzorem



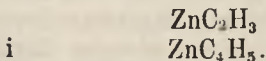
JODEK CYNKU.  $R=159,75$  lub  $1996,87$ .

§ 758. Jodek ten łatwo się otrzymuje ucierając pod wodą jod z cynkiem przy słabém ogrzewaniu. Odczyn jest zupełny, jeżeli płyn się odbarwił. Roztwór się paruje, a skoro woda całkowicie się ulotni, jodek się topi i tworzy parę zagęszczającą się na zimnych ścianach naczynia pod postacią pięknych słupów. Powietrze rozkłada roztwór jodku i jod uwalnia.

Skład jodku cynku wyraża się wzorem



§ 759. Cynk z metylem i etylem tworzy bardzo ciekawe lotne związki, odkryte przez P. Frankland. Związki te, tworzące się przy wzajemném działaniu cynku i jodków metylu i etylu w rurkach nad lampą zatopionych, wyrażają się wzorami:



O związkach tych będzie mowa w chemii organicznój.

SIAREK CYNKU.  $R=48,75$  lub  $609,37$ .

§ 760. Siarka z cynkiem tworzy związek odpowiedni chlorkowi.

Bezwodny otrzymuje się przepędzając kilkokrotnie mieszaninę kwiatu siarczanego i tlenku cynku. Siarek wodny powstaje przy wzajemnym działaniu cynkowej rozpuszczalnej soli i siarku alkalicznego.

Skład jego wyraża się wzorem



Siarek cynku łączy się z tlenkiem i tworzy wiele związków w oznaczonym stosunku.

#### FOSFOREK CYNKU.

§ 761. Według niedawnej pracy P. Vigier, można fosforek cynku w oznaczonym stosunku otrzymać działając parą fosforu na parę cynku w strumieniu wodoru. W tym celu, do grubiej rury porcelanowej umieszczonej w piecu płomiennym wstawia się dwa czółenka, jedno z cynkiem, drugie z fosforem, to ostatnie mieszcząc zewnątrz pieca. Podczas całego ciągu roboty przez rurę przepuszcza się strumień suchego wodoru.

Skoro cynk ogrzany został do żywej czerwoności, ogrzewa się fosfor kilkoma węglami dla ulotnienia; obiedwie pary skoro tylko się zetkną, zaraz żywy odczyn następuje między nimi.

Po ostudzeniu przyrządu, czółenka zawierające cynk, mieści w sobie masę szarą, brodawkowatą, bardzo kruchą, wśród której odróżnić się dają błyszczące kryształy.

Na ścianach rury znajdujemy również bardzo świetne igiełki, długie na 0<sup>m</sup>,01 do 0<sup>m</sup>,02, silnie przylegające, a nadto masę stopioną, gęstą i błyszczącą z rozłamem kryształicznym.

Trzy te produkta, będące tylko odmianami jednej i tejże samej materyi, mają skład jednakowy, wyrażony wzorem:



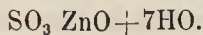
SIARCZAN CYNKU. R=72,75 lub 1009.37.

§ 762. Siarczan cynku na wielką skalę otrzymuje się przez prażenie blendy, która jest siarkiem cynku. Część siarku zamienia się na siarczan, jeżeli temperatura nie zbyt jest wysoka. Masę wyprażoną ługuje się wodą i plyn paruje do krystalizacyi. Kryształy te stapiają się następnie w swojej wodzie krystalicznej, a materya ciekła wylewa w formy mające postać kwadratowych cegiełek i w tej postaci puszcza do handlu. Zowią go *koperwasem białym*.

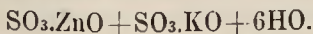
W pracowniach chemicznych siarczan cynku przygotowuje się traktując cynk metaliczny kwasem siarczanym, wodą rozcieńczonym; otrzymany siarczan zwykle nie jest czysty, zawiera prawie zawsze żelazo, jakie przy cynku było. Dla o zyszczenia go, nasycy się roztwór siarczanu chlorem, następnie w lekkim cieple pozostawia z węglanem cynku aż do zupełnej utraty chlorowej woni; plyn precedzony, odparowany, osadza kryształy czystego siarczanu cynku.

Siarczan cynku krystalizuje w słupy bezbarwne. Sól wykrysztalizowana na zimno, zawiera 7 równoważników wody, z których sześć wydziela się za ogrzaniem wyżej 100 stopni.

Skład jego wyraża się wzorem



Siarczan cynku z siarczanem potażu tworzy związek wyrażony wzorem



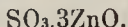
Gdzie 1 równoważnik siarczanu alkalicznego, zastępuje 1 równoważnik wody w soli pierwotnej.

## SIARCZAN ZASADOWY CYNKU.

§ 763. Gotując roztwór siarczanu cynku z cynkiem metalicznym lub z tlenkiem cynku, otrzymujemy sól zasadową. Taż sama sól otrzymuje się rozkładając siarczan obojętny w temperaturze wiśniowej.

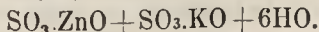
Przedstawia się pod postacią łuszczyk białych, perłowych, nieprzezroczystych, podobnych do talku lub kwasu bornego. Mało jest rozpuszczalny w wodzie zimnej; woda wrząca daleko go lepiej rozpuszcza.

Jest to sól trójzasadowa, której skład wyraża się wzorem:

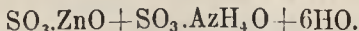


## SIARCZAN CYNKU I POTAŻU.

§ 764. Siarczan cynku może tworzyć wielką liczbę soli podwójnych. Sól potażowa, jednokształtna z siarczanem amono-magnezyowym, wyraża się wzorem



Siarczan podwójny cynku i amonii wyraża się podobnym wzorem:



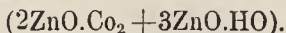
Siarczan cynku według P. Kane, może tworzyć z amonią wielką liczbę związków oznaczonych. Ciepło umiarkowane wypędza całkowicie amoniak z tych soli i pozostawia zupełnie niezmienny siarczan cynku.

## WĘGLAN I WĘGLOWODAN CYNKU.

§ 765. Węglan cynku stanowi minerał znany pod nazwą *galmanu*; jest to najważniejsza ruda cynkowa. Dolewając



roztworu węglanu alkalicznego do roztworu siarczanu cynku. otrzymujemy osad galaretowaty, który nie jest węglanem bezwodnym, ale węglowodanem mającym wzór:



## DOBYWANIE CYNKU.

§ 766. Największa część cynku używanego w sztukach otrzymuje się z galmanu, a daleko mniejsza z blendy.

Galman jest węglanem cynku, któremu towarzyszy zwykle krzemian cynku i tlenek żelaza; zawiera on nadto mniej lub więcej złoża. Odróżniają go dwa gatunki, galman biały i galman czerwony; drugi jest bardziej żelazisty, ale jego obrabianie łatwiejsze. Blenda jest siarkiem cynku zawierającym siarek żelaza i złoża w rozmaitym stosunku.

Jakąkolwiek z rud cynkowych bierzemy, zawsze potrzeba ją naprzód wyprażyć, to jest, wypalić w powietrzu. Przy blendzie, prażenie to ma na celu spalenie obudwu elementów siarku i zamianę jego w tlenek; przy galmanie, odpędzenie kwasu węglanego, przez co węglan w tlenek się zmienia, a przez to wydzielenie gazu massa kruchszą się staje i łatwiejszą do sproszkowania.

Skoro już przez prażenie otrzymaliśmy tlenek cynku, dla zredukowania dosyć go jest dokładnie zmieszać z węglem i mieszaninę poddać działaniu wysokiej temperatury; wtedy wydziela się tlenek węgla i para cynku, którą skroplic można w stosownie urządzonych przyrządach.

Zasada więc dobywania cynku, jest jak widzimy, bardzo prosta; co się zaś sposobów w hutach używanych tyczy, to takowe do dwóch głównych metod się sprowadzają, a mianowicie do sposobów tak zwanych *per ascensum* i *per descensum*; które tu w krótkości wskażemy.

§ 767. W Belgii, gdzie się trzymają pierwszej metody, mieszaninę umieszczają w walcach glinianych z jednego końca zamkniętych, mających około 1 metra długości i

0<sup>m</sup>,15 wewnętrznej średnicy. Do każdego walca (187) przystosowywa się rura stożkowa żelazna mająca 0<sup>m</sup>,40 długości, służąca za odbieralnik z którą łączy się druga stoż-

Fig. 187.



kowa, z blachy żelaznej mniejsza rura, której średnica końcowego otworu ma tylko 0<sup>m</sup>.02. Za silnym ogrzaniem walca, materye działają na siebie, tlenek węgla wydziela się w powietrze, a para cynku skrapla się w rurach stożkowych z pieca wychodzących. Cztery tuziny podobnych przyrządów ustawia się w piecu w ośm rzędów jeden nad drugim, a takich zwykle cztery obok siebie się znajdują. Tym sposobem każda robota dostarcza znaczną ilość tego metalu.

W Szląsku walec gliniany zastąpiony jest glinianą mufłą (fig. 188) mającą około 1<sup>m</sup>.40 długości, 0<sup>m</sup>.55 wysokości i 0<sup>m</sup>.22 szerokości. Przednia ściana tych mufli ma dwa otwory. Otwór niższy, służący do wydobywania ostatek po destylacji, zamknięty jest podczas roboty glinianą zatyczką szczelnie przylutowaną. W otwór wyższy stosuje się rura gliniana zagięta pod kątem prostym i opatrzona otworem, przez który ładuje się mieszanina węgla i rudy. Otwór ten zamyka się podczas roboty glinianą zatyczką; przez tę to zgiętą rurę wydziela się para cynku, która zbiera się w oziębiacze.

W powyższych przyrządach para cynku ulatnia się i wydziela z masy, ztąd sposób ten nazwano *per ascensum* (przez wzniesienie lub wzlot).

W Anglii innego używają sposobu. Mięszanina wkłada się do tygla glinianego, w którego dnie znajduje się otwór

Fig. 188.



z rurą żelazną (fig. 189) przechodzącą przez trzon pieca na zewnątrz. Wyższy otwór rury przed naładowaniem tygla zatyka się korkiem drewnianym, który zwęglając się staje się dosyć dziurkowanym dla przepuszczenia pary cynku, a zatrzymuje rudę. Każdy z tych tygli ma pokrywę, która lutuje się gliną bardzo szczelnie. Cynk skrapla się w rurze żelaznej i pod postacią kropli spływa do odbieralnika napełnionego wodą i stojącego niżej.

#### CHARAKTERY SOLI CYNKOWYCH.

§ 768. Sole cynku są bezbarwne, jeżeli kwasy w skład ich wchodzące są bezbarwne. Roztwory ich dają z potażem, sodą i amonią osady białe rozpuszczalne w nadmiarze odczynnika.

Węgłany alkaliczne dają białe osady węglowodanów. Żelazo-cyanek potasu daje również osad biały żelazo-cynku cynku.

Siarkowodor nie działa na sole kwaśne. Siarkowodany dają charakterystyczny osad biały, nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika, ale z największą łatwością rozpuszczający się w kwasie azotnym i chlorowodorowym, nawet bardzo rozcieńczonych.

Fig. 189.



W wewnętrznym płomieniu dmuchawki sole cynkowe z węglanem sody dają nalot żółty dopoki jest gorący a bielejący po ostygnięciu. Zmoczone azotanem kobaltu dają za ogrzaniem do czerwoności materię zieloną.



**KADM** R=56 lub 700,0.

§ 769. Obok cynku staje metal towarzyszący mu prawie stale w rudach, któremu nadano nazwę *kadmu*. Jak rzadko natrafiamy na rudę kobaltową bez niklu, albo na rudę żelazną bez manganu, tak podobnie rzadko spotkać można rudę cynkową nie zawierającą kadmu. Z tém wszystkiem metal ten znajduje się w niej zwykle tylko w bardzo małych ilościach. Ponieważ z dwóch tych metalów, kadm jest lotniejszy, to przy metalurgiczném obrabianiu cynku, kadm wydziela się z rudy i pali się w powietrzu wraz z pierwszą ilością przepędzanego cynku. Tym sposobem zageusza się w odbieralnikach proszek brunatnawy, zawierający około 5 procentów tlenku kadmu. Przepędzając powtórnie ten proszek z węglem i miarkując temperaturę, otrzymujemy kadm zawierający bardzo tylko mało cynku, którego pozbyć się można przez nowe przepędzanie.

Własnościami swemi fizycznymi kadm łączy pomiędzy cynkiem a cyną. Bielszy jak pierwszy, nie dochodzi przecież białości drugiej. Posiada on znaczną ciągłość i kowalność; można go wyciągnąć w bardzo delikatne druty i wykuć w nader cienkie blaszki. Gęstość jego 8,7. Topi się niżej czerwoności. Para jego zapala się i płonie z żywym blaskiem. Żywość płomienia objaśnia się tak samo jakśmy przy cynku w § 754 mówili.

Tworzy tlenek brunatny i siarek pięknie żółty, co go do cyny przybliża; ale tlenek rozpuszczalny jest w amonii a siarek całkowicie nierozpuszczalny w roztworach siarków alkalicznych, co go zbliża do cynku.

§ 770. Sole kadmu są bezbarwne: większa ich część łatwo krystalizuje. Potaż i soda z roztworami soli kadmowych, dają osady, których nadmiar odczynnika nie rozpuszcza. Amoniak daje podobny osad, ale rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika.

Węglany potażu i sody, dają osad węglanu nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika, a nawet w nadmiarze węglanu amonii. Siarkowodor i siarkowodany, dają żółty osad siarku nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika.

Metal ten jest niejako pośrednim pomiędzy metalami następującymi, strącanymi przez siarkowodor, a poprzedzającymi, których siarkowodor nie strąca.

### **CYNA.** R=59 lub 737,5.

§ 771. Cyna jest jednym z metalów najdawniej znanych; w przyrodzie natrafiamy ją pod postacią kwasu cynnego, któremu zwykle towarzyszy arsen, miedź, cynk i t. p.

Cyna handlowa, z wyjątkiem cyny z Malacca, zawiera zawsze niewielkie ilości obcych metalów; dla otrzymania jej w czystym stanie, traktuje się ją kwasem azotnym; cyna przechodzi wtedy w nierozpuszczalny kwas cynny, a metale obce zmieniają się w rozpuszczalne azotany. Kwas cynny przemywa się naprzód kwasem chlorowodornym, zabierającym ostatnie ślady obcych materii, następnie czystą wodą dla pozbawienia go nadmiaru kwasu; wreszcie wypala się go z czarnym topnikiem w tyglu wyłożonym węglowym miałem.

§ 772. Czysta cyna ma barwę białą, srebrzystą, jest bardzo kowalna i daje się wykuć na blaszki niezmiernie cienkie. Posiada pewną woń charakterystyczną, przypominającą zgnile ryby, mianowicie ogrzana i pocierana ręką.

Zginana wydaje szelest szczególny, zwany *trzeszczeniem cyny*. Zjawisko to ztąd pochodzi, że kryształy składające masę cyny, wywierają na siebie wzajemnie pewne tarcie, sprawiające owo trzeszczenie. Pręt cynowy w jedném i tém samym miejscu zginany, ogrzewa się bardzo wyraźnie.

Cyna topi się przy 228 stopniach; ogrzana do białości, wydaje lekkie dymy; krystalizuje stygnąc powoli; postać jej krystaliczną okazać można oblewając gładką powierzchnię stopionej cyny mieszaniną kwasu azotnego z rozcieńczonym

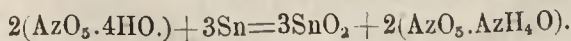
kwasem siarczanym; kryształy przedstawiają wtedy postać wody na szybach zamarzlęj. Z własności tej korzystają przy wyrabianiu mory metaliczněj. Bardzo wyraźne kryształy otrzymać można studząc powoli stopioną cynę i zlewając część nieskrzepłą; kryształy te są słupami kwadratowemi. Zmieniając warunki krystalizacyi, można jeszcze otrzymać cynę w postaci sześciaków, a zatém do innego szeregu krystalicznego należąca.

Drogą galwaniczną otrzymuje się ją pod postacią długich świetnych słupów. W tym celu dosyć jest nalać w kieliszek stężonego roztworu chlorku cyny, wpuścić ostrożnie na wierzch czystej wody tak, aby się oba płyny nie pomieszały i zanurzyć blaszkę cynową.

Powietrze w zwyczajnej temperaturze nie działa na cynę; w białej temperaturze cyna w powietrzu płonie białym płomieniem tworząc kwas cynny.

Cyna, jako metal bardzo kowalny, nie daje się sproszkować przez utarcie; dla otrzymania jej w proszku, doprowadza się ją do temperatury cokolwiek wyższej nad punkt jej stopienia, wyléwa się ją do naczynia z wodą i szybko miesza aż do zupełnego ostudzenia. Tym sposobem otrzymuje się proszek, którego najdelikatniejsze cząstki wydzielają się przez wyplawienie.

Kwas chlorowodorny i siarczan rozcieńczony, działają na cynę z wydzieleniem wodoru. Kwas siarczan stężony i gorący działa na nią silnie z wydzieleniem kwasu siarkawego, przyczém siarczan cyny powstaje. Kwas azotny stężony, tworzy kwas cynny, wydziela się wtedy dwutlenek azotu, przechodzący w powietrzu w dymy czerwone; kwas rozcieńczony zachowuje się zupełnie inaczej; żadnego wtedy wydzielenia gazu niema; w tym razie tworzy się azotan amonii, pozostający w roztworze. Działanie wyrazić można równaniem:



Cyna gotowana z roztworem potażu gryzącego, rozpuszcza się w nim tworząc metacynian potażu.

Ciała utleniające, jak saletra, działają silnie na cynę za ogrzaniem; w tym razie tworzy się metacynian potażu.

Cyna łączy się bezpośrednio z siarką, z fosforem, z chlorem, z bromem i t. p., jak równie z wielu metalami.

Handlowa cyna zwykle jest zanieczyszczona obcymi metalami. Kupcy stopień czystości cyny oceniają przez stopienie jęj przy niewielkiem cieple i obejrzenie powierzchni w czasie jęj krzepnięcia; najczystsza cyna jest ta, która najmniej okazuje dążności do krystalizacyi; jeżeli zaś przeciwnie cyna przedstawia gałązki krystaliczne, można być pewnym, że zawiera obce metale.

Cyna z tlenem tworzy dwa, dobrze oznaczone związki:

1. Tlenek . . . . . SnO;
2. Dwutlenek czyli kwas cynny . SnO<sub>2</sub>.

#### TLENEK CYNY. R=67 lub 837,5.

§ 773. Badania P. Fremy okazują, że tlenek cyny może istnieć w trzech różnych stanach, mianowicie: w postaci czarnej, brunatnej i czerwonej.

*Tlenek cyny czarny* otrzymuje się gotując tlenek cyny z rozcieńczonym roztworem potażu. Skoro roztwór doszedł do stosownego zagęszczenia, opadają z niego drobne czarne kryształki bezwodnego tlenku cyny, które tém są większe, im odwodnienie powolniej się odbywało; przejście tlenku ze stanu bezkształtnego w stan krystaliczny, w niczem składu jego nie zmieniło.

Tlenek ten ogrzewany do 250 stopni trzeszczy i powiększa swą objętość nie zmieniając wagi, lecz przechodzi w blaszki brunatno-oliwkowej barwy.

*Tlenek cyny brunatny.* Gotując wodny tlenek cyny z amonią, białe kłaczkki zamieniamy na kryształy blaszkowe



oliwkowej barwy, podobne do powstających z kryształków czarnych, o których wyżej mówiliśmy.

*Tlenek cyny czerwony.* Nową modyfikację tlenku cyny, otrzymujemy strącając chlorek cyny nadmiarem amoniaku i gotując przez kilka sekund otrzymany osad z nadmiarem stałym amoniaku. Parując małą ilość tego osadu i susząc go powoli w obec utworzonego salmiaku, spostrzeżemy, że osad ten przybiera piękną barwę czerwoną, podobną do minii. Dla otrzymania tej odmiany, dobrze jest obrabiać na raz małe tylko ilości tlenku.

Według P. Roth, wodan tlenku cyny rozpuszczony w lek-  
kim nadmiarze kwasu octowego gęstego na 1,06, wydziela się pomiędzy 50 a 60 stopniem temperatury pod postacią małych krystalicznych ziarn, bardzo gęstych, ciemno-czerwonej barwy.

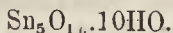
#### DWUTLENEK CYNY. R=75 lub 937,5.

§ 774. Dwutlenek cyny stanowi dwie odmiany wielo-  
składne (polymeryczne), których mnogie przykłady zoba-  
czymy w materyach organicznych; odmiany te różnią się  
od siebie własnościami chemicznymi. Pierwsza, nazywana  
kwasem *metacyнным*, otrzymuje się działaniem kwasu azo-  
tnego na cynę; druga, oznaczona nazwą *kwasu cynnego*,  
otrzymuje się przez rozkład dwuchlorku cyny węglanem  
alkalicznym.

#### KWAS METACYNNY.

§ 775. Nalewając na cynę w ziarnkach, kwasu azotnego,  
spostrzegamy bardzo żywe działanie, dymy czerwone wy-  
dzielają się bardzo obficie i otrzymujemy biały ciężki pro-  
szek, zupełnie w nadmiarze kwasu nierozpuszczalny; osad  
ten przemyty stanowi kwas metacyunny.

W stanie tym, kwas metacyanny jest wodny. Skład jego według P. Fremy, wyraża się wzorem:



Wystawiony przez czas pewien na ciepło 100 stopni, traci połowę swęj wody.

Rozpuszczony w potażu lub sodzie, tworzy sól, która, traktowana kwasem, strąca kwas metacyanny galaretowaty przedstawiający inne charaktery, niż kwas przed swém rozpuszczeniem. Kwas ten w rzeczy samęj, różni się od kwasu otrzymanego bezpośredniém działaniem kwasu azotnego na cynę tém, że we wszystkich stosunkach rozpuszcza się w amonii. Modyfikacya ta pochodzi od pochłonięcia pewnej ilości wody, kwas bowiem metacyanny rozpuszczalny w amonii, traci swoję rozpuszczalność, jeżeli będzie wysuszony nawet w temperaturze zwyczajnej. Podobnie się dzieje, jeżeli przez czas pewien gotować go z wodą będzie my. Sole utworzone przez dwie te modyfikacye kwasu metacyannego mają tenże sam skład.

Kwas metacyanny ogrzewany ze stężonym kwasem siarczanym, w nim się rozpuszcza i daje związek rozpuszczalny w wodzie i wyskoku; roztwór wodny gotowany osadza kwas metacyanny.

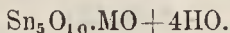
#### METACYNIANY.

§ 776. Metacyniany potażu, sody i amonii otrzymują się, traktując bezpośrednio kwas zasadą. Sole te są rozpuszczalne w wodzie i przedstawiają się w postaci galaretowatej, strącają się wyskokiem z ich roztworu wodnego; ogrzewane rozkładają się, a jeżeli produkt rozkładu wodą traktować będziemy, to woda zatrzymuje materję alkaliczną, a kwas metacyanny wydziela się w stanie nierozpuszczalnym.

Kwas metacyanny w zetknięciu z chlorkiem cyny, daje

osad żółty, który wysuszony przy 140 stopniach w strumieniu kwasu węglanego, staje się brunatno-czarniawym. Związek ten uważać można jako metacynian tlenku cyny.

Ogólny skład metacynianów wyraża się wzorem:



## KWAS CYNNY.

§ 777. P. Fremy przygotowywa kwas cynny traktując dwuchlorek cyny węglanem wapna, tworzący się osad szybko się przemywa na sączku, następnie suszy.

Kwas cynny rozpuszcza się w kwasie chlorowodornym, i tworzy dwuchlorek cyny, czego nie robi kwas metacyanny; jest również rozpuszczalny w kwasie siarczanym i roztwór doprowadzony do zawrzenia rozkłada się tworząc biały osad kwasu cynnego.

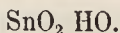
Kwas cynny istnieje również w stanie wodnym. Wysuszony w próżni lub w temperaturze 140 stopni; przechodzi w kwas metacyanny nierozpuszczalny w kwasie chlorowodornym i przedstawia wiele podobieństwa do kwasu metacyannego wysuszonego w tych samych okolicznościach. Rozpuszczony w alkali i strącony następnie kwasem, staje się rozpuszczalny w amonii, kiedy przed swém rozpuszczeniem w alkaliach był w amonii nierozpuszczalny. Własność tę traci, jeśli się go podda wrzeniu.

## CYNIANY.

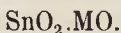
§ 778. Kwas cynny z potażem i sodą, tworzy sole, bardzo łatwo krystalizujące. Cynian potażu otrzymuje się wypalając metacynian potażu z nadmiarem alkali. Massa traktowana wodą, osadza piękne kryształy cynianu potażu. Można go jeszcze otrzymać rozpuszczając w potażu kwas

cynny wynikły z rozkładu dwuchlorku cyny węglanem wapna, ale w tym razie należy użyć nadmiaru potażu.

Wysuszony w próżni przy temperaturze zwyczajnej, kwas cynny ma skład



Wzór ogólny cynianów jest:



Porównywając z sobą kwas cynny i metacynny, spostrzeżemy, że jakkolwiek obadwa te kwasy zawierają tenże sam stosunek tlenu i cyny, to wszelako przedstawiają różne własności, a między innymi bardzo różną nasycalność. Tak pierwszy, nasyca cztery razy większą ilość zasady, niż drugi. Kwas więc metacynny uważać można za kwas cynny, którego pięć atomów zagęściło się w jeden, pochłaniając pięć razy większą ilość wody.

Podobne przykłady wieloskładności (polymeryi) bardzo są częste w chemii organicznej i często stwierdzić je sposobność będziemy mieli. Widzieliśmy już jeden z nich w § 351, gdzie kwas cyanny i cjanurowy przedstawiały nam skład taki sam, a nasycalność i własności zupełnie odmienne. Widzieliśmy również, że można je było zamieniać jeden w drugi z największą łatwością. Toż samo zachodzi w dwóch odmianach dwutlenku cyny; i w rzeczy samej, ogrzewając silnie cynian obojętny, przemieniamy go w metacynian z wydzieleniem alkali; przeciwnie, ogrzewając metacynian alkaliczny z nadmiarem potażu, przemieniamy go odwrotnie w cynian.

#### ZWIĄZKI SIARKI Z CYNĄ.

§ 779. Cyna z siarką tworzy dwa związki, amianowicie:

Siarek . . .  $\text{SnS}$ , odpowiadający  $\text{SnO}$ ,  
 Dwusiarek . .  $\text{SnS}_2$ , odpowiadający  $\text{SnO}_2$ .



*Siarek* otrzymać można albo ogrzewając do czerwoności w tyglu glinianym mieszaninę śrótu cynowego z siarką, albo przepuszczając strumień siarkowodoru przez roztwór tlenku cyny. W pierwszym razie otrzymuje się masa ciemno-szarąj barwy z budową blaszkową i blaskiem metalicznym; w drugim osad ciemno-czekoladowy, zupełnie bez blasku. Nadmiar stężonego kwasu chlorowodorowego rozpuszcza bardzo rozdrobniony siarek cyny; bardzo rozcieńczony roztwór kwaśny, żadnego nie wywiera działania: można więc całkowicie strącić cynę z jej roztworu, jeżeli takowy jest lekko kwaśny.

*Dwusiarek cyny* otrzymać można albo przepuszczając strumień siarkowodoru przez roztwór dwuchlorku cyny, albo przepuszczając siarkowodor i parę dwuchlorku cyny przez rurę porcelanową ogrzaną do ciemnej czerwoności: w pierwszym razie, tworzy się osad kłaczkowaty, bezkształtny, jasno-żółty; w drugim, otrzymuje bardzo świetne łuszczyki krystaliczne, pięknej żółto-złotej barwy. Można jeszcze otrzymać ten związek za pomocą bardzo dawnego sposobu obmyślanego przez alchemików, który polega na ogrzewaniu w kolbce o dnie płaskim mieszaniny.

Kwiatu siarczanego . . . . .	7 części
Salmiaku . . . . .	6 części

z ortęcią utworzoną z

Cyny . . . . .	12 części
Rtęci . . . . .	6 części.

Ortecę ta, która się przygotowuje tylko dla uczynienia cyny kruchą, miało się proszkuje, następnie dokładnie miesza z kwiatem siarczanym i salmiakiem. Mieszanina ta ogrzewa się w kąpeli piaskowej (stopniowo aż do czerwoności); siarka, salmiak, siarek rtęci i chlorek cyny osadzają się na sklepieniu i w szyi kolbki, a dwusiarek na jej dnie tworzy mniej lub więcej grubą warstwę złożoną z cienkich i giętkich łuszczyków pięknej żółto-złotej barwy. Produktowi temu dają nazwę *aurum mussivum*, *złota żydowskiego*.

Używa się go w malarstwie ornamentowém dla naśladowania bronzu, a w gabinetach fizycznych dla pocierania poduszek maszyny elektrycznej. Łączy on się z siarkami alkalicznymi i tworzy z niemi prawdziwe sole, zwane *siarkocynianami*.

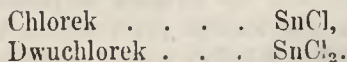
Salmiak używany przy tój robocie, swojém ulatnianiem nie dozwala temperaturze zbyt wzrastać, co by stało się powodem niezbędnego rozłożenia dwusiarku.

## ZWIĄZKI CYNY Z CHLOREM.

§ 780. Chlor z cyną tworzy dwa związki odpowiadające tlenkowi i dwutlenkowi.

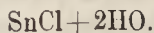
Dwutlenek zachowuje się z tlenkami metalów pierwszych klas jak kwas prawdziwy; tak samo dwuchlorek działa jak kwas względem chlorków alkalicznych.

Związki te wyrażają się wzorami:



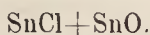
CHLOREK CYNY.  $R=94,5$  lub  $1181,25$ .

§ 781. Chlorek cyny otrzymuje się rozpuszczając cynę w stężonym kwasie chlorowodorzym; nasycony roztwór paruje się do krystalizacyi. Wydzielające się kryształki w postaci albo dużych ośmiścianów, albo blaszek, są wodne; wzór mają:



Poddany suchemu przepędzaniu, rozkłada się na wodę i kwas chlorowodorzy: w retorcie pozostaje związek chloru cyny z tlenkiem; jeżeli temperatura dojdzie do czerwoności, to i ten związek się rozkłada, chlorek cyny przepędza się, a w retorcie pozostaje tlenek.

Traktowany małą ilością wody, w niej się rozpuszcza; za powiększeniem ilości tego płynu, tworzy się osad biały nierozpuszczalnego tlenochlorku



Chlorek cyny posiada w wysokim stopniu własność redukcowania tleników na niższy stopień utlenienia, a czasami nawet na czysty metal, jeżeli połączone są z kwasami: sole tleniku żelaza i manganu sprowadzone bywają do minimum utlenienia: własność ta jest powodem używania chloru cyny, jako bejcy w fabrykach płóciennych. Przypuśćmy na przykład, że tkaninę ufarbowano na rdzawy kolor tlenikiem żelaza, albo na karmelicki tlenikiem manganu: jeżeli teraz po powierzchni jej przejdzie walec pokryty deseniem zmoczonym chlorkiem cyny, to związek ten zredukuje żelazo lub mangan do minimum w stan związków rozpuszczalnych, które woda łatwo zabierze, pozostawiając tkaninę białą w miejscach dotkniętych.

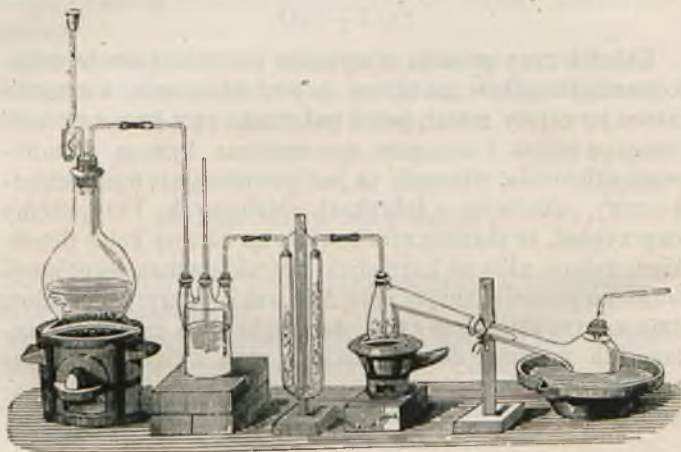
DWUCHLOREK CYNY.  $R=130.0$  lub  $1625,0$ .

§ 782. Związek ten otrzymać można działaniem bezpośredniem chloru na cynę. W tym celu, śrót cynowy sypie się do tubularnej szklanej kolby, której szyja łączy się z odbieralnikiem otoczonym lodem (fig. 190), a przez szyjkę drugą wpuszcza strumień suchego chloru. Cyna się zapala, łączy z chlorem i przechodzi w płyn żółtawy, który wolnym ciepłem przepędza się. Od nadmiaru chloru, który go zabarwia, uwalnia się go przez kłócenie z opiłkami cynowymi i powtórne przepędzenie

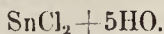
Łatwiej go otrzymać można, ogrzewając w retorcie opatrzonej dwuszyjową banią, 5 części dwuchloru rtęci z 1 częścią otocznym cynowych. Otrzymuje się wtedy płyn bezbarwny, wydzielający gęste białe dymy w zetknięciu z powietrzem; od własności tej nadano mu nazwę *dymiącego*

*plynu Libawiusza*, przypominającą nazwę badacza, który go odkrył.

Fig. 190.



Dwuchlorek cyny jest płynem bezbarwnym, bardzo ruchliwym. wrzącym przy 120 stopniach. Gęstość pary jego równa się 9,0, co odpowiada 2 objętościom pary. Puszczany kroplami do wody, wydaje syczenie jak rozpalone żelazo. Z wodą tworzy związek krystaliczny wzoru:



Działaniem ciepła rozkłada się na kwas chlorowodorny i kwas metacynny.

Dwuchlorek cyny wodny, otrzymuje się jeszcze albo traktując cynę wodą królewską, albo przepuszczając strumień chloru przez roztwór chlorku cyny. Tworzy on z wieloma chlorkami oznaczone i krystaliczne związki.

Bezwodny dwuchlorek cyny może pochłaniać wielkie ilości siarkowodoru, amoniaku i fosforowodoru gazowego, z którymi tworzy dobrze oznaczone związki.

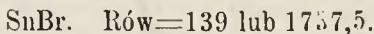


Według PP. Kuhlmann i Levy, dwuchlorek cyny może również tworzyć należycie oznaczone związki z wielą materiami organicznymi.

## BROMKI CYNY.

§ 783. Brom z cyną tworzy dwa związki, przedstawiające najzupełniejsze podobieństwo z chlorkami.

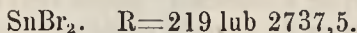
*Bromek* otrzymuje się przez rozpuszczenie cyny w kwasie bromowodornym. przyczém wodor się wydziela a metal niknie. Parowanie daje ten związek pod postacią kryształów, których skład wyraża się wzorem:



*Dwubromek* otrzymuje się wprost, wystawiając metal na działanie pary bromu. Odczyn bardzo żywy tu następuje i metal się zapala.

Bromek ten jest krystaliczny, bardzo topliwy, bardzo lotny i w powietrzu gęste wydaje dymy. Woda rozpuszcza go nie ogrzewając się widomie. Kwas siarczany nawet na gorąco nań nie działa, bromek w tym razie topi się i zbiera na dole kwasu tworząc oleistą warstwę. Kwas azotny szybko go rozkłada.

Skład jego wyraża się wzorem:



## JODKI CYNY.

§ 784. Jodek cyny otrzymuje się przez rozkład podwójny, dolewając roztworu jodku potasu do roztworu chlorku cyny. Jeżeli obadwa związki użyte były w stosunkach równoważnikowych, to jodek cyny opada pod postacią kłaczków krystalicznych pięknie pomarańczowych. W wodzie

zinnój zaledwie się rozpuszcza, we wrzącej rozpuszcza się widocznie. Wrzące roztwory przez ostudzenie osadzają go pod postacią igiełek ułożonych w różyczkę, bardzo świetnej pomarańczowej barwy z żółtym odcieniem. Kryształy te są bezwodne i wyrażają się wzorem:

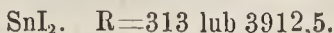


Związek ten z jodkami alkalicznymi daje jodki podwójne, których skład wyraża się wzorem ogólnym:



*Dwujodek* otrzymuje się puszczając parę jodu na ogrznaną cynę. Jest to bardzo topliwy związek, którego proszek ma barwę żółto-pomarańczową brudną. Woda rozkłada go na kwas jodowodorny i kwas cynny; dla tego też, jeżeli mieszaninę cyny i jodu ogrzewamy w obecności wody, otrzymujemy tylko kwas cynny.

Skład jego wyraża się wzorem:



## S P I Ź E.

§ 785. Cyna łączy się z wielką liczbą metalów dla utworzenia spizów; wskażemy tu tylko ważniejsze.

Cyna ortęcia się w stosunku 3 części rtęci na 1 część cyny; ortęć ta używa się na podlewanie zwierciadeł.

Z miedzią tworzy cyna bardzo liczne spiże; spiż otrzymany ze 100 części miedzi na 10 części cyny używa się na odlew dział. Jeżeli powiększamy ilość cyny aż do 20 na 100, otrzymujemy spiż kruchszy, ale bardzo dzwięczny, używany na odlew dzwonów.

Inny spiż miedzi i cyny barwy białej, mogący bardzo żywy blask przybrać przez polerowanie, służy do wyrobu zwierciadeł w teleskopach. Dodają doń pewną ilość arsenu.

O rozmaitych tych spiżach niżej jeszcze pomówimy, mówiąc o miedzi.

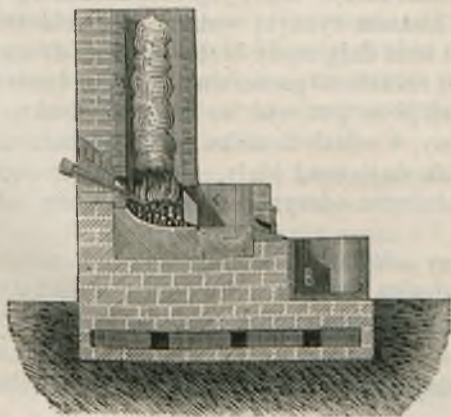
Nakoniec cyna z żelazem tworzy rodzaj spiżu bardzo ważnego, zwanego *blachą białą*.

## DOBYWANIE CYNY.

§ 786. Jedyłą rudą cynową, z której się cyna otrzymuje, jest dwutlenek. Zwykle towarzyszy mu kilka minerałów metalonośnych bardzo gęstych a mianowicie siarki i tlenki żelaza. Robota rozpoczyna się od prażenia. W téj robocie tlenek cyny nie ulega żadnej zmianie, siarki zaś i arsenosiarki utleniają się i rozkruszają. Po wyprażeniu ruda się tłucze, następnie przemywa; utlenione materje zamieniają się przez tłuczenie w drobny proszek, który przemywanie unosi, a tlenek cyny pozostaje w pierwotnym swym stanie. Tym sposobem ruda się wzbogaca.

Następnie ruda miesza się z węglem i układa warstwami w piecu M (fig. 191) podniecanym przez miech. Utworzony tlenek węgla przez spalenie węgla redukuje tlenek cyny,

Fig. 191.



który się zbiera w pierwszym tyglu C. z zuzłem wynikłym ze stopienia złoża. Skoro tygiel pełny jest stopionego metalu, wybija się otwór odpływowy dla sprowadzenia metalu do zbiornika B., gdzie go się mięsza drągami z drzewa świeżego. Materya organiczna rozkładając się, wydziela gazy mieszające masę i wynoszące na jej powierzchnię nieczystości, które się zbiera w miarę nagromadzenia. Skoro temperatura metalu przybliży się do punktu jego skrzepnienia, wybiera się go żelaznemi czerpakami i odlewa w formy.

Cyna tym sposobem otrzymana poddaje się rafinowaniu, polegającemu na powolném ogrzaniu metalu na trzonie pieca płomienistego. Czysta cyna naprzód się topi i odpływa na zewnątrz pieca, a część jej połączona z obcemi materyami pozostaje na trzonie w stanie stałym. Jeżeli pierwsze to przetopienie nie wystarcza, powtarza się go jeszcze raz lub dwa razy.

#### CHARAKTERY SOLI TLENKU I TLENNIKU CYNY.

§ 787. Roztwór soli tlenku i tlenniku cyny przedstawia zawsze odczyn kwaśny. Traktowane wielką ilością wody, dają one osad biały, który jest solą zasadową przy solach tlenku, a kwasem cynnym wodnym przy chlorniku.

Potaż i soda dają osady białe z jedną i drugą solą; osad w obudwu razach rozpuszczalny jest w nadmiarze odczynnika; jeżeli płyn gotować, to w solach tlenku opada proszek czarny, w solach tlenniku żaden się osad nie tworzy.

Amoniak daje osad biały, ale osad ten rozpuszczalny jest w nadmiarze odczynnika tylko w razie soli tlennikowych.

Węglany alkaliczne działają tak jak alkalia gryzące. Z solami tlenku, cyanek żółty potasu daje natychmiast osad biały; z solami tlenniku osad tworzy się powolnie.

Siarkowodor tworzy osad brunatny w solach tlenku; jest żółty brudny w solach tlenniku i tworzy się tylko powolnie.



Siarkowodany alkaliczne dają osad brunatno-czekoladowy z solami tlenku i żółty z solami tlenniku; osady te są rozpuszczalne w nadmiarze odczynnika.

Sole rtęci redukują się na stan metaliczny solami tlenku cyny; sole tlenniku tego nie robią.

Chlorek złota w solach tlenku cyny tworzy osad brunatny złota metalicznego; w solach tlenniku nic się nie tworzy. Ostatni ten odczynnik pozwala wybitnie rozróżnić sole tlenku od soli tlenniku. Pod dmuchawką, z węglanem sody i cyankiem potasu, dają na węglu guzik cyny łatwy do rozróżnienia.

## U R A N.

§ 788. Rozbierając pechblendę, minerał obficie w Czechach się napotykający, Klaproth w 1789 otrzymał materię, przedstawiającą cechy metalów, którą nazwał *uranem*. W późniejszym czasie, inni chemicy podali rozmaite sposoby otrzymywania tego produktu, kiedy w 1842 P. Peligot okazał, że jakkolwiek ciało różnemi temi sposobami otrzymywane, przedstawia własności rodnika, to pomimo tego, jest tylko związkami tlenu z rzeczywiście nowym metalem, który również nazwał *uranem*. Ciekawe to odkrycie, bardzo dowodnie okazuje, że pewne bardzo trwałe związki mogą się zachowywać jak prawdziwe pierwiastki, i rzuca silne podejrzenie na wiele ciał, które w obecnym stanie nauki jesteśmy zmuszeni za pierwiastki uważać.

P. Peligot otrzymuje uran rozkładając chlorek uranu potasem; w tym celu, w tygielku platynowym ogrzewa się powolnie mieszanie 2 części chlorku uranu z 1 częścią potasu. Bardzo żywemu odczynowi, towarzyszy znaczne podwyższenie temperatury. Traktując ostudzoną masę wodą, rozpuszczamy chlorek potasu, a uran pod postacią czarnego proszku się wydziela.

P. Peligot niedawno otrzymał uran pod postacią stopio-

nego guzika, redukując go w wysokięj temperaturze. — W tym celu, w porcelanowy polewany tygielek wkłada się sod, chlorek potasu, i doskonale sucha mieszanina chlorku potasu z chlorkiem uranu; tygielek przykryty wstawia się do glinianego wyłożonego węglem tygla, ubija szczelnie w około miałem węglanym i szczelnie zamyka pokrywą. Dodanie chlorku potasu ma na celu zmniejszenie żywości i szybkości odczynu. Tygiel się ogrzewa dopóki odczyn nie nastąpi: wtedy wstawia się go natychmiast do pieca ciągowego, ogrzewa do białości przez piętnaście do dwudziestu minut a po ostudzeniu znajduje w nim zuzel zawierający stopione kulki uranu.

§ 789. Metal ten mało jest kowalny; jakkolwiek twar-  
dy, narzyna się stałą. Barwę ma niklu i żelaza. W powietrzu przybiera odcień żółtawy. Ogrzewany do czerwoności, nagle żywo się rozżarza i przechodzi w czarny tlenek, którego objętość daleko jest większa, niż użytego metalu. — Ciężar jego gatunkowy jest 18,4. Jest to najcięższe ciało po złocie, platynie i irydzie.

Uran w proszku w zetknięciu z powietrzem, płonie bardzo żywym blaskiem: najmniejsza jego cząstka rzucona w płomień świecy, daje świetną iskierkę w chwili kiedy się styka z ogrzaną atmosferą otaczającą płomień. W powietrzu zachowuje się bez zmiany. W rozcieńczonych kwasach rozpuszcza się z wydzieleniem wodoru; roztwory jego są zielone, chyba że kwas sam działa nań utleniająco: tak się np. zachowuje kwas azotny, który z nim daje żółty roztwór azotanu tlenniku uranu.

§ 790. Główne jego związki z tlenem są:

Tlenek uranu . . . . .	UO,
Tleno-tlenik zielono-oliwkowy .	$U_3O_4 = UO + U_2O_3$ ,
Tlenik uranu . . . . .	$U_2O_3$ .

*Tlenek* jest ciałem, które z początku niewłaściwie uważano za czysty metal i zwano *uranem*. Otrzymuje go się rozkładając wodorem lub węglem tlenek zielony, tlenik lub szczawian tlenniku. Otrzymany z tego ostatniego związku

przez rozkład wodorem, jest brunatny i bardzo pyroforyczny.

Tworzy on sole zielone. Ten sam tlenek w stanie wodanu otrzymuje się przepuszczając amoniak przez roztwór chlorku uranu: otrzymany osad jest czarny.

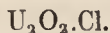
*Tlenek zielono-oliwkowy* jest tlenkiem solnym, podobnym do tlenku magnetycznego żelaza. Tworzy się albo przez utlenienie tlenku w temperaturze czerwonej, albo przez wypalenie tlenniku.

*Tlennik uranu* jest zasadą soli żółtych. Dla otrzymania go w stanie wodanu, P. Malaguti radzi traktować azotan wysokiem. Płyn odparowany do suchości i traktowany wodą, osadza to ciało pod postacią pięknie żółtego proszku. Według Pana Jacquelain, w stanie bezwodnym otrzymuje się go ogrzewając w kąpeli olejowej, przy 250 stopniach, azotan tlenniku uranu, wysuszony poprzednio i sproszkowany. Tlenek ten gra rolę słabego kwasu; roztwór azotanu traktowany alkali, daje żółty osad uranianu alkalicznego.

§ 791. *Chlorek uranu*. Dla otrzymania tego ciała, przepuszcza się strumień suchego chloru przez mieszaninę równych części jakiegokolwiek tlenku uranu i węgla; mieszaninę tę wprowadza się do rurki ze szkła mało topliwego. Chlorek, który jest ciałem lotnym osadza się w niewielkiej ilości od ogrzewanego miejsca, pod postacią ośmiościanów ciemno-zielonej barwy. Tego to ciała odkrycie doprowadziło P. Peligot do sprawdzenia obecności tlenu w ciele, które przedtém uważano jako uran metaliczny. W rzeczy samej, traktując ten przypuszczalny pierwiastek chlorem i węglem, spostrzegł, że tworzeniu się tego chlorku towarzyszyło wydzielenie kwasu węglanego i tlenku węgla.

Chlorek uranu w powietrzu bardzo się łatwo rozplywa. Podobnie jak chlorek glinu, rozkłada wodę; roztwór jego jest zielony, przedstawia wszystkie charakterystyki soli tlenku uranu, a poddany parowaniu, wydziela kwas chlorowodorowy z pozostawieniem tlenku. Przepuszczając strumień

chloru przez tlenek uranu, otrzymujemy związek chlorowy, w którym całą ilość tlenu, jaka była w tlenku, znajdujemy; chlorek ten rozpuszczając się, daje płyn żółty, przedstawiający wszystkie własności soli tlenniku uranu; skład jego wyraża się wzorem:



Z chlorkiem potasu daje on bardzo piękną sól żółtą krystaliczną, której skład wyraża się wzorem:



z salmiakiem otrzymujemy związek podobny składu:



§ 792. *Azotan tlenniku uranu.* Sól ta krystalizuje w wielkie słupy pięknej żółtej barwy z odcieniem zielonawym. Też samej barwy są i rozmaite sole tlenniku krystaliczne lub przezroczyste.

Otrzymuje się go z *pechblendy*, minerału zawierającego 75 do 80 procentów tlenku uranu, oprócz wielu innych związków (a). P. Peligot podał następujący sposób łatwego

(a) Według P. Hermann, skład *pechblendy* z Joachimsthalu (Czechy) jest następujący:

Tlenku uranu . . . . .	81,21
Siarku ołowiu . . . . .	2,84
Krzemionki . . . . .	2,45
Glinki . . . . .	0,33
Tlenniku żelaza . . . . .	1,88
Tlenniku bizmutu . . . . .	1,83
Tlenku ołowiu . . . . .	0,74
Tlenku manganu . . . . .	0,14
Wapna . . . . .	5,78
Magnezyi . . . . .	0,41
Wody . . . . .	2,09
Arsenu . . . . .	ślady
	<hr/>
	99,60.

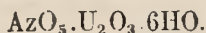
W niektórych okazach natrafia się nadto dosyć wyraźna ilość mi edzi.



otrzymywania azotanu w czystym stanie. Pechblendę ogrzewa się do czerwoności i zanurza w zimnej wodzie, przez co łatwo sproszkować się daje. Następnie praży się ją dla wydzielenia części arsenu, poczem traktuje kwasem azotnym, który ją silnie rozpuszcza; roztwór, odparowany do suchości i traktowany wodą, pozostawia osad rudawy składający się z soli zasadowych tleniku żelaza i siarczynu ołowiu; przez roztwór zaś żółto-zielonawy, przepuszcza się strumień siarkowodoru, który w postaci siarczynków strąca bizmut, ołów i arsen. Po oddzieleniu ich przez odsączenie, roztwór paruje się do krystallizacji; kryształy żółte azotanu uranu zbiera się na lejku szklannym, pozwała im ociec i rozpuszcza w eterze siarczanym, który tę tylko sól rozpuszcza.

Żółty eteryczny roztwór zlewa się i miesza z dwiema lub trzema objętościami wody; która rozpuszcza w sobie sól otrzymywaną. Unoszący się na wierzchu eter zlać można i użyć do rozpuszczenia nowej ilości kryształów. Roztwór wreszcie wodny zagęszczony daje kryształy azotanu zupełnie czyste.

Skład soli téj wyraża się wzorem:



Z téj soli, lub z czystego z niéj otrzymanego tleniku, można łatwo otrzymać rozmaite związki uranu.

§ 793. Tlenik uranu przedstawia tę szczególność, że sole które tworzy, zawierają jeden równoważnik kwasu, kiedy odpowiednie sole przez inne tleniki utworzone, jak np. sole tleniku chromu, żelaza, glinki, bizmutu i t. p. zawierają 3 równoważniki kwasu.

Sole te jednak uranu przedstawiają pomimo tego charakterystyki soli obojętnych; łączą się one, równoważnik na równoważnik z solami obojętnymi alkalicznymi i tworzą sole podwójne. Z pomiędzy związków utworzonych z tych samych części składowych, one tylko są rozpuszczalnymi w wodzie; nadto zastępują one związki z 3 równoważników kwasu na 1 równoważnik tleniku uranu, które według

ogólnych praw dla soli powinnyby istnieć, jako sole wyłącznie obojętne.

Ta nieprawidłowość jest powodem P. Peligot do uważania tlennika uranu za związek 1 równoważnika tlenu ze szczególnym złożonym rodnikiem  $U_2O_2$ , który nazywa *uranylem*, a który właśnie jest ciałem nazywanem dawniej *uranem*.

Ponieważ przy tém przypuszczeniu, tlennik uranu staje się tlenkiem uranylu ( $U_2O_2$ )O, to sole przezeń utworzone przedstawiają skład soli obojętnych, tworzonych przez tlenki. Wyjątkowa przyroda tlenochlorku uranu, daje się wtedy łatwo objaśnić, ciało to bowiem należeć będzie w tym razie do grupy najliczniejszych chlorków.

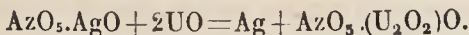
Rzut oka na następujące wzory objaśnia i usprawiedliwia to przypuszczenie:

Azotan uranylu . . . . .	$AzO_5.(U_2O_2)O.6HO.$
Siarczan obojętny. . . . .	$SO_3 (U_2O_2)O.3HO.$
Dwusiarczan . . . . .	$2SO_3.(U_2O_2)O.HO.$
Siarczan podwójny uranylu i potażu . . . . .	$SO_3(U_2O_2)O.SO_3.KO.2HO.$
Szczawian uranylu . . . . .	$C_2O_3.(U_2O_2)O.3HO.$
Szczawian uranylu i potażu.	$C_2O_3(U_2O_2)O.C_2O_3.KO.3HO.$
Winian uranylu . . . . .	$C_8H_6O_{12}.2(U_2O_2)O.6HO.$
Emetyk uranowy, czyli winian podwójny uranylu i anty- monu (wysuszony przy 200 stopniach) . . . . .	$C_8H_2O_8.(U_2O_2)O.Sb_2O_3 (a)$
Uranit z Autun . . . . .	$PhO_3 2(U_2O_2)O.CaO.8HO.$
Chlorek uranylu . . . . .	$Cl(U_2O_2).$
Chlorek podwójny uranylu i ammonu . . . . .	$Cl(U_2O_2).ClAzH_4.2HO.$

(a) Odpowiada emetykowi zwyczajnemu wysuszonemu przy 200 stopniach,



Doś iadeczenie Ebelmena stwierdza znakomicie tę teorię: roztwór obojętnego azotanu srebra w zetknięciu z tlenkiem uranu, osadza srebro i przechodzi w azotan uranylu:



Jest to jak widzimy rozkład podobny do rozkładu srebra np. miedzią, cynkiem i t. p,

§ 794. *Charaktery soli uranowych.* Sole tlenku (zielone). Roztwór ich z potażem, sodą i amoniakiem, daje osad galaretowaty, brunatno-czarniawy, wodan tlenku. Osad ten żółknieje w powietrzu w obecności nadmiaru alkali, przechodząc w uranian alkaliczny.

Kwas szczawiowy daje osad biało-zielonawy szczawianu:



Siarkowodor nie daje osadu; siarkowodan amonii daje osad czarny wodanu tlenku.

Kwas azotny zamienia sole tlenku uranu, na sole żółte tlenniku; sole tlenku uranu redukują sole złota i srebra.

*Sole tlenniku (żółte).* Roztwór soli tych z potażem, sodą i amonią, daje osady żółte uranianów alkalicznych, nierozpuszczalnych w nadmiarze odczynnika.

Z węglanami alkalicznymi daje osady żółte *rozpuszczalne* w nadmiarze węglanu.

Żelazocyyanek potasu tworzy w nich osad pomarańczowo-brunatny, podobny do tego jaki daje z miedzią.

Siarkowodor nie daje osadu; siarkowodan amonii tworzy siarek  $\text{S}(\text{U}_2\text{O}_2)$

Wszystkie sole tlenniku uranu krystaliczne lub przezroczyste, przedstawiają bardzo wyraźną dwubarwność. Szkło stopione z kilkoma procentami tlenniku uranu dodanego pod postacią żółtego uranianu potażu, sody lub amonii, przedstawiają piękną barwę żółtą z zielonym odcieniem. Dodany do tlenniku miedzi i do innych tlenków barwiących, tworzy on rozmaite odcienia i z tego względu jest barwnikiem najwięcej używanym na fabrykach wyrobów szkła-

nych. Używa się go również do barwienia porcelany na żółto-nankinową i czarną barwę.

Nakoniec P. Niepce de Saint-Victor okazał, że papier zanurzony w słaby roztwór azotanu tleniku uranu, wysuszony i przechowywany w ciemności, a następnie wystawiony na światło pod kliszą fotograficzną, ulega takiej zmianie, że po zanurzeniu go w słaby roztwór srebra, metal ten strąca się w mniej lub więcej czarnej powłoczce, na częściach papieru, na które mniej lub więcej światło działało. Tym sposobem otrzymuje się fotografia, którą tylko wodą przemyć potrzeba. Bardzo to jest prosty i krótki sposób, wszelako otrzymywane wypadki nie są jeszcze dosyć zadawalniające ze względu na wykończenie artystyczne otrzymywanych fotografii.

### **ANTYMON.** R=122 albo 1525,0.

§ 795. Antymon w stanie metalicznym bardzo tylko rzadko znajduje się w przyrodzie, prawie zawsze znajdujemy go w związku z innymi materjami, a szczególnie z siarką, z którą tworzy związek krystaliczny, pod postacią długich igiełek szarych posiadających blask metaliczny.

Antymon handlowy zawiera zawsze ołów, żelazo, arsen, lub siarkę. Dla oddzielenia go od tych materji i otrzymania w czystym stanie, dosyć jest zmieszać go z  $\frac{1}{10}$  na wagę saletry i mieszaninę tę wrzucać częściami do glinianego, do czerwoności rozpalonego tygielka: wtedy żywe się objawia trzeszczenie i otrzymujemy guzik metalicznego antymonu, nad którym pływa zuzel zawierający obce materje w surowym zawarte metalu.

§ 796. Metal tym sposobem otrzymany, jest białoniebieskawy z blaskiem srebrzystym, bardzo świetny; nader jest kruchy i łatwo daje się delikatnie sproszkować. Topi się około 450 stopni. W białej temperaturze ulatnia się, z tém wszystkiém przeparaować go można tylko w strumie-



niu obojętnego gazu, wodoru naprzykład. W stanie krystalicznym otrzymać go można przez stopienie i ostudzenie; kryształy jego postacią zbliżają się do romboedru. Postać krystaliczną łatwo zauważyć na bryłach handlowego antymonu; w rzeczy samej, powierzchnia ich pokryta jest gwiaździstą krystalizacją nakształt liści paproci. Gęstość jego jest 6,7 do 6,8.

Powietrze nie działa na antymon w zwyczajnej temperaturze; ogrzany do czerwoności w powietrzu, antymon płonie i przechodzi w tlenek. Zjawisko to jest bardzo świetne; jeżeli z wysokości sypimy antymon ogrzany do czerwoności na podłogę; wtedy płonie on żywo wydając dymy białe, które są właśnie jego tlenkiem. Woda w temperaturze zwyczajnej, żadnego nań nie wywiera wpływu.

Antymon rozpuszcza się powoli w kwasie chlorowodorowym z wydzieleniem wodoru; kwas siarczany rozwodniony nań nie działa, stężony zaś i gorący przeciwnie, przyczém wydziela się kwas siarkawy. Kwas azotny przemienia go w proszek biały, który jest kwasem antymonnym. Tworzy się przy tym odczynnie pewna ilość azotanu amonii. Woda królewska rozpuszcza go z największą łatwością.

Wszystkie metaloidy łączą się z antymonem z wyjątkiem węgla, boru, krzemu i azotu. Antymon łączy się ze wszystkimi metalami i nadaje im wielką twardość.

TLENNIK ANTYMONU.  $R=1.0$  lub 1825,0.

§ 797. Tlenek antymonu otrzymuje się wieloma sposobami.

Ogrzewając czy antymon, czy siarek jego ze stężonym kwasem siarczanym, otrzymujemy wydzielenie kwasu siarkawego i siarczan antymonu, który wodą traktowany, rozkłada się dając biały osad tlenku antymonu.

Tworzy się on również przez ogrzewanie antymonu metalicznego do czerwoności w tyglu glinianym, którego nie-

szczelna pokrywa dozwala powietrzu przystępu; powstający tlenik ulatnia się i osiada w samym tyglu po nad metalem pod postacią długich, białych, bardzo świetnych słupów. Lepiej jest przebić w tyglu otwór z boku i nakryć go drugim podobnym przewróconym tygłem u góry przedziurawionym (fig. 192); tym sposobem powstaje ciąg, który

Fig. 192.

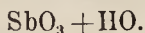


przyspiesza utlenienie. Tym sposobem tworzący się tlenik ulatnia się i osiada na ścianach tygla wyższego pod postacią długich jedwabi-tych igielek. Nazywają go wtedy *srebrzystym antymonowym kwiatem*.

Można jeszcze otrzymać tlenik antymonu prażąc w z tknięciu z powietrzem siarek antymonu delikatnie sproszkowany. Siarka przechodzi w kwas siarkawy, a jeżeli temperaturę podniesiemy do czerwoności, otrzymamy szaro-białawą masę, która jest nieczystym tlenkiem antymonu.

Własność, jaką posiada antymon rozkłada-  
nia wody w temperaturze czerwonej również pozwala tlenik ten otrzymać.

Nakoniec wodny tlenik antymonu otrzymuje się strącając go z chlorku antymonu węglanem sody. Biały kłaczkowaty osad przy tém otrzymywany, ma wzór:



Wodan tym sposobem otrzymany, może się łączyć z zasadami alkalicznymi. Roztwór jego w potażu, odparowany w próżni, osadza w igielkowatych kryształach tlenik antymonu. Gotowany z roztworem potażu, traci również swą wodę i przechodzi w igielki krystaliczne.

Prawdopodobnie istnieje wiele odmian wodanu tleniku antymonu, posiadających odmienne chemiczne własności. To tylko jest pewna, że według p. Fremy, wodan otrzymany przez rozkład chlorku antymonu węglanem sody, rozpuszcza się łatwo w alkaliach, kiedy wodan otrzymany przy pomocy amoniaku, jest w nich nierozpuszczalny.

Przy tworzeniu się tlenniku antymonu przez prażenie metalu, razem z igielkami jedwabistemi powstają ośmiościany foremne podobne do ośmiościanów kwasu arsenawego; ztąd wynika, że tlennik antymonu, podobnie jak kwas arsenawy jest dwukształtnym.

KWAS ANTYMONNY.  $R=162$  lub  $2025,0$ .

§ 798. Kwas antymonny bezwodny, otrzymuje się rozpuszczając antymon w wodzie królewskiej, parując roztwór do suchości i osad wypalając w czerwoności ciemnej. Tym sposobem otrzymany, przedstawia się pod postacią bladego żółtego proszku.

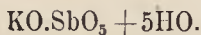
Otrzymać go można w stanie wodnym, rozkładając nadchlorek antymonu wodą. Osad który się przytém tworzy, jest biały, kłaczkowaty i zawiera 2 równoważniki wody. Traktując antymon kwasem azotnym zawierającym nieco kwasu chlorowodorowego, otrzymujemy proszek biały, który również jest wodanem. Kwas antymonny tym otrzymywany sposobem, jeden tylko równoważnik wody zawiera.

Dwa te kwasy wodne, posiadają różne własności; z zasadami zachowują się one jak dwa oddzielne kwasy, z których każdy ma swoją osobną nasycalność.

Jeżeli traktujemy kwas antymonny  $SbO_5 \cdot HO$  potażem, to woda z niego się wylęcza i zastępuje jednym równoważnikiem zasady; kwas wchodzący w skład takiej soli, zowie się *kwasem antymonnym*. Kwas o 2 równoważnikach wody, oznaczony nazwą *kwasu metaantymonnego*, może nasycać dwa równoważniki zasady. Dwa te więc kwasy przedstawiają nam charaktery podobne do tych, jakieśmy wskazali mówiąc o kwasie fosforycznym w § 132.

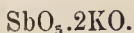
§ 799. *Antymonian potażu* otrzymuje się przez wypalenie do czerwoności w glinianym tyglu mieszaniny 1 części antymonu i 4 części sproszkowanej saletry; otrzymaną materję traktuje się wodą dla rozpuszczenia azotanu i azotanu

potażu, które są zawsze z nią zmieszane. Osad biały gotuje się przez dwie lub trzy godziny z ilością wody utrzymywaną zawsze na jednym poziomie w miarę jej ulotnienia. Obojętny i bezwodny antymonian potażu zamienia się stopniowo w rozpuszczalny wodny antymonian. Roztwór odparowany do suchości, daje osad gumowaty, którego skład wyraża się wzorem:

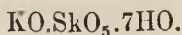


Massa wynika z wypalenia mieszaniny saletry i antymonu wylugowana wodą, pozostawia osad dwu-antymonianu potażu,  $\text{KO.2SbO}_3$ . Dwuantymonian ten powstaje także, skoro antymonian obojętny pozostawimy w powietrzu, albo przepuścimy przez jego roztwór strumień kwasu węglanego.

§ 800. *Meta-antymonian potażu* otrzymuje się przez wypalenie w srebrnym tyglu kwasu antymonnego lub antymonianu potażu z wielkim zasady téj nadmiarem; otrzymana masa rozpuszcza się całkowicie w wodzie, a plyn odparowany w próżni osadza brodawkowate. bardzo łatwo rozplývające się kryształy. Kryształy te są meta-antymonianem potażu,



Sól ta rozpuszcza się w roztworze potażu; traktowana zimną wodą, rozkłada się dając meta-antymonian kwaśny potażu,



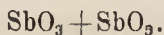
Meta-antymonian kwaśny potażu mało jest rozpuszczalny w wodzie zimnej, można go używać jako odczynnik dla wykrycia sody; wykazuje on  $\frac{1}{30}$  tego alkali w roztworze, ale potrzeba, ażeby był zupełnie świeżo przygotowany.

W tym celu, umieszcza się w kieliszku kilka grammów antymonianu potażu, oblewa go zimną wodą, dla zabrania nadmiaru alkali. Plyn się zlewa, i podobne płukanie powtarza bardzo szybko trzy lub cztery razy. Skoro nadmiar



potażu usunięty zostanie, sól kwaśną pozostawia się w zetknięciu z wodą przez kilka minut, a następnie płyn przesączony może być użyty jako odczynnik na sodę.

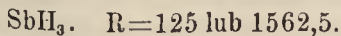
§ 801. Kwas antymonny z tlennikami antymonu tworzy związek zwany *antymonianem tlenniku antymonu*, którego wzór jest:



Związek ten tworzy się przez powolne spalanie antymonu w powietrzu lub przez prażenie w powietrzu siarku antymonu w delikatnym proszku aż donasycenia tlenem. Związek ten ma postać białego proszku, nierozpuszczalnego w wodzie; można go ogrzać do białości bez stopienia; znany jest pod nazwiskiem *kwasu antymonowego*. Otrzymuje się go również ogrzewając silnie kwas antymonny dopóty, dopóki tlenu wydzielać nie przestanie.

#### ZWIĄZEK ANTYMONU Z WODOREM.

§ 802. Antymon z wodorem tworzy związek gazowy podobny do związków fosforu i arsenu. Sposób otrzymania oraz własności jego należycie dotąd zbadane nie zostały. Najzwyczajniej otrzymuje się go rozkładając wodę pod wpływem kwasu siarczanego i spiżu z 1 części cynku i 2 antymonu. Gaz który się otrzymuje, zawiera bardzo tylko małą ilość antymonowodoru. Gaz ten posiada woń czosnkową; płomień wodoru zabarwia mocno żółto. Podobnie jak arsenek wodoru daje tęcze plamy, które łatwo odróżnić można od plam arsenowodorowych sposobami w § 156 wskazanymi. P. Lassaigne naznacza mu wzór:



Uderzające podobieństwo związku tego do arsenowodoru, pozór metaliczny arsenu i antymonu i jak to zobaczymy później, niezaprzeczone analogia jaką przedstawiają związki organiczne do których arsen i antymon wprowadzić

można są powodem, że antymon kładą obok arsenu, a za-  
tém i obok fosforu; co nam jasno dowodzi, że podział pier-  
wiastków na metaloidy i metale nie jest oparty na bez-  
względnej zasadzie.

#### ZWIĄZKI ANTYMONU Z SIARKĄ.

§ 803. Antymon z siarką tworzy dwa związki odpowia-  
dające tlenkom  $SbO_3$  i  $SbO_5$ .

SIAREK ANTYMONAWY.  $R=170$  lub  $2125,0$ .

*Siarek antymonawy*  $SbS_3$  natrafia się w przyrodzie; zwykle towarzyszy mu łożysko, od którego oddziela się przez stopienie. Następnie odlewają go w bochenki i pod tą postacią puszczają w handel. Przedstawia on się wtedy pod postacią szarej masy z odłamem krystalicznym promienistym i blaskiem metalicznym.

Można go sztucznie otrzymać topiąc razem w tyglu 10 części kwasu antymonowego z 7 częściami siarki, dopóki kwas siarkawy wydzielać się nie przestanie, albo lepiej traktując wprost antymon siarką i topiąc kilkakrotnie sproszkowaną masę. Tym sposobem otrzymany siarek, jest szaro-stalowy, z blaskiem metalicznym i odłamem krystalicznym; topi się w bardzo wysokości temperaturze. Ogrzewany silnie w obojętnym gazie, jak na przykład w azocie albo kwasie węglanym, przekrapla się, ale robota ta z trudnością znaczną się dokonywa. Wodor go redukuje na stan metaliczny, a współcześnie powstaje siarkowodor. Ogrzewany w przystępie powietrza, pochłania tlen i zamienia się w tlenek antymonu łączący się z nierozłożonym siarkiem w stosunku zależnym od użytej temperatury i długości roboty. Te tlenosiarki znane są pod nazwą *szkła antymonowego-krokoszu* lub *wątroby antymonowej*.

Siarek antymonawy traktowany kwasem chlorowodorowym, wydziela siarkowor, a współcześnie tworzy się odpowiedni chlorek antymonu. Z własności téj korzystają przy otrzymywaniu siarkowodoru w pracowniach chemicznych (§ 188). Steżony kwas siarczany zamienia go na siarczan antymonu z wydzieleniem kwasu siarkawego. Kwas azotowy przekształca go na antymonian tlenku antymonu i kwas siarczany.

Siarek antymonawy  $SbS_3$ , otrzymać można drogą mokrą, przepuszczając strumień siarkowodoru przez roztwór kwaśny chlorku antymonawego  $SbCl_3$ ; tworzy się wtedy osad pomarańczowy siarku wodnego. Siarek ten traci łatwo wodę swoją przez wypalenie; rozpuszcza się w siarkach alkalicznych.

Siarek antymonawy zdaje się tworzyć z tlenkiem rozmaite związki. nazywane *kermesem*, *siarką złotą* i t. p. Skład tych siarków nie jest dobrze oznaczony, przeto o nich wzmiankujemy tylko.

Skład siarku antymonawego wyraża się wzorem:



SIAREK ANTYMONNY.  $R=202$  lub  $2525,0$ .

§ 804. *Siarek antymonny*  $SbS_3$ , któremu dano nazwę *kwasu siarko-antymonnego*. otrzymuje się przepuszczając strumień siarkowodoru przez roztwór chlorku antymonnego  $SbCl_3$ , albo przez roztwór antymonianu potażu. Otrzymany osad przemywa się naprzód wodą zawierającą w roztworze siarkowodor, a następnie wodą przepędzoną; suszy się go jak można najprędzej w słabej temperaturze nad kwasem siarczanym.

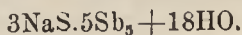
Siarek ten jest żółto-czerwonawy; w cieple się topi tracąc siarkę; rozpuszczalny jest w siarkach alkalicznych i tworzy siarkosole krystaliczne. Traktowany płynami rozpuszczającymi siarkę, jak siarek węglany, olejek terpen-

tynowy i t. p., rozkłada się na siarkę, którą ustępuje rozczynnikowi i na siarek  $SbS_3$ . Własność ta była powodem, że go uważano za mieszaninę siarki z tym ostatnim siarkiem.

Siarek antymonny ma wzór:



Mitscherlich otrzymał *siarko-antymonian siarku sodu*, mieszając dokładnie 18 części siarku antymonnego  $SbS_3$ , 12 części suchego węglanu sody, 13 części wapna gryzącego i  $3\frac{1}{2}$  części siarki, ogrzewając w tyglu tę mieszaninę do stopienia. Rozpuszcza się ją następnie w wodzie i po przedcedzeniu paruje na gołym ogniu, a następnie pod dzwo-nem maszyny pneumatycznej. Osiadają wtedy piękne kryształy blado-żółte, wzorem:



#### ZWIĄZKI ANTYMONU Z CHLOREM.

§ 805. Chlor, podobnie jak siarka, tworzy z antymonem dwa dobrze oznaczone związki, chlorek antymonawy  $SbCl_3$  i chlorek antymonny  $SbCl_5$ .

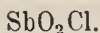
CHLOREK ANTYMONAWY.  $R=228,5$  lub  $2856,25$ .

Chlorek antymonawy otrzymuje się ogrzewając wsklan-ną kolbce 1 część antymonu metalicznego w proszku i 2 części dwuchloru rtęci. Chlorek przepędza się i zbiera w odbieralniku pod postacią masłowatąj materyi wkrótce krzepnącej. Otrzymuje się go jeszcze przepuszczając bar-dzo powolnie strumień suchego chloru przez antymon w kolbce umieszczony. Dla otrzymania go należyście czy-stym, potrzeba ażeby antymon był w wielkim nadmiarze, inaczej utworzy się chlorek antymonny.



Chlorek antymonawy przedstawia się pod postacią masy bezbarwnej, masłowatej; dla téj to ostatniej własności dawni chemicy nazwali go *masłem antymonowém*. Wystawiony na działanie powietrza, przyciąga wilgoć; jest on lotny niżej ciemnej czerwoności.

Traktowany małą ilością wody, rozpuszcza się; jeżeli ilość wody jest znaczniejsza, rozkłada się tworząc osad biały znany pod nazwą *proszku algarota*; osad ten jest tlenochlorkiem antymonu, którego skład można wyrazić wzorem:



Poddając go suchemu przepędzaniu, otrzymujemy parę chlorku antymonawego a w osadzie pozostaje tlenek antymonu  $\text{SbO}_3$ . Woda działa tak samo rozpuszczając chlorek i pozostawiając tlenek w osadzie.

Chlorek antymonawy używa się przez lekarzy jako zgryzający związek. Używa się również jako bejca w farbiarstwie, puszkarze używają go do bronzowania luf; w tym ostatnim razie osadza on na metalu bardzo cienką powłóczkę antymonu, chroniącą od następnego utlenienia.

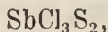
Chlorek antymonawy może się łączyć z chlorkiem potasu, sodu i amonu i tworzyć podwójne, dobrze oznaczone związki.

CHLOREK ANTYMONNY.  $R=299,5$  lub  $3743,75$ .

§ 806. *Chlorek antymonny* otrzymuje się ogrzewając sproszkowany antymon w nadmiarze chloru. Związek następuje z wywiązaniem światła i w odbieralniku skrapla się ciecz żółtawa, dymiąca mocno w powietrzu i przyciągająca zeń wilgoć. Chlorek antymonny pozostawiony przez czas pewien w zetknięciu z powietrzem, osadza kryształki chlorku antymonnego wodnego. Traktowany wielką ilością wody, rozkłada się na kwas chlorowodorny i wodny kwas antymonny. Używa się go często w pracowniach che-

micznych jako środek uchlorzający, ustępuje bowiem bardzo łatwo dwóch równoważników chloru i przechodzi w chlorek antymonawy.

Suchy siarkowodor zamienia go na kwas chlorowodorny i chlorosiarek antymonu:



co każe się domniemywać, że ciało to ma skład podobny do nadchlorku fosforu.

§ 807. Brom i jod łączą się również z antymonem i tworzą bromek i jodek antymonu.

Jeżeli fakta powyższe porównamy z tém, cośmy o arsenie powiedzieli, uderza nas natychmiast ściśle pomiędzy temi dwoma ciałami podobieństwo.

#### SOLE ANTYMONU.

§ 808. Tlenek antymonu łączy się z kwasami mineralnymi i organicznymi i tworzy sole podwójne, z których zastanowimy się tylko nad podwójnym winianem antymonu i potażu, z powodu lekarskiej jego ważności.

#### SIARCZAN ANTYMONU.

§ 809. Jeżeli tlenocblorek antymonu na gorąco stężonym kwasem siarczanym traktować będziemy, to kwas chlorowodorny się wydziela, a zarazem osiadają kryształy pod postacią delikatnych igielek.

Traktując tlenik antymonu kwasem siarczanym Nordhauzeńskim, otrzymuje się sól drugą pod postacią drobnych świetnych kryształów.

Nakoniec, traktując gorącą wodą jeden z produktów poprzedzających, otrzymujemy osad biały, który jest związkiem zasadowym.

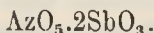
Skład różnych tych siarczanów w suchym stanie wyraża się następującemi wzorami:

- |    |                              |
|----|------------------------------|
| 1) | $4\text{SO}_3.\text{SbO}_3,$ |
| 2) | $2\text{SO}_3.\text{SbO}_3,$ |
| 3) | $\text{SO}_3.\text{SbO}_3.$  |

## AZOTAN ANTYMONU.

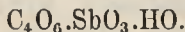
§ 810. Sól ta otrzymuje się pod postacią kryształów perłowych, rozpuszczając na zimno tlenik antymonu w kwasie azotnym dymiącym i dodając wody do roztworu.

Skład jego wyraża się wzorem:



## SZCZAWIAN ANTYMONU.

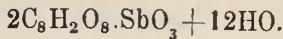
§ 811. Sól tę otrzymać można albo gotując roztwór kwasu szczawiowego z tlenikiem antymonu, albo traktując tlenochlorek kwasem szczawiowym, albo nakoniec dolewając kwasu chlorowodorowego do gorącego roztworu szczawianu podwójnego potażu i antymonu. We wszystkich tych przypadkach otrzymuje się sól krystaliczną tegoż samego składu, wyrażonego wzorem:



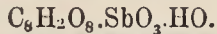
## WINIAN ANTYMONU.

§ 812. Pozostawiając w spoczynku roztwór syropowy winianu antymonu otrzymanego przez związek bezpośredni kwasu z zasadą, otrzymujemy sól w przezroczystych,

znacznej wielkości kryształach, których skład wyraża się wzorem:

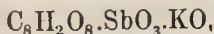


Dolewając wysokoku do roztworu téj soli, otrzymujemy osad, który wysuszony przy 160 stopniach, przedstawia skład:



#### WINIAN PODWÓJNY ANTYMONU I POTAZU, CZYLI EMETYK.

§ 813. Sól ta wskazana przez Bazylego Valentina około końca XV wieku, nazwana była *emetykiem*, *tartarum stibiatum*. Otrzymuje się go gotując mięszaninę winianu potażu z wodanem tlenniku antymonu, dopóki nadmiar kwasu nasycony nie zostanie. Tlennik antymonu zastąpić jeszcze można proszkiem algarota albo tlenosiarkiem. Zawiera on jeden równoważnik wody krystalicznej, którą przy 100 stopniach traci przez wysuszenie. Ogrzany do 200 stopni, traci jeszcze jeden równoważnik wody i ma skład:



odpowiadający kwasowi winnemu bezwodnemu.

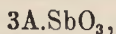
Emetyk silnie działa na organizm zwierzęcy. Wzięty w ilości 5 do 10 centygramów, wywołuje wymioty; kilka decygrammów sprowadza gwałtowne przypadłości, może nawet śmierć wywołać.

Winian amonii, sody, lityny, baryty, stroncyany, wapna, ołowiu i srebra, łączą się również z winianem antymonu i dają związki, które tak się mają do zwyczajnego emetyku, jak ałun sodowy, amoniakalny i t. p. do ałunu zwyczajnego.

§ 814. Zastanowiwszy się nad wzorami wyrażającymi skład rozmaitych antymonowych soli, spostrzegamy, że za-



dną z nich nie przedstawia składu. jaki powinny mieć według prawa budowy soli; wrzeczy samój, nie znamy żadnej soli antymonu pod postacią



gdzieby A. wyrażało kwas jakikolwiek.

Widzimy nadto, że tlenek antymonu posiada wyraźną dążność do łączenia się z 1, 2, 4 równoważnikami kwasu. Z tego wynika, że tlenek antymonu, podobnie jak tlenek uranu, o którym wyżej mówiliśmy, tworzą sole obojętne, łącząc się z jednym tylko równoważnikiem kwasu. Tleniki więc tę posiadają właściwą sobie tylko nasycalność, różną od nasycalności tleniku żelaza, glinu i chromu. Dla objaśnienia tych niezgodności, P. Peligot proponuje tlenek antymonu uważać za tlenek wynikły z połączenia 1 równoważnika tlenu z 1 równoważnikiem związku pojedynczego



grającego rolę rodnika, który nazywa *antymonylem*. Wtedy mielibyśmy:

Antymonyl (rodnik) . . . . .	(SbO <sub>2</sub> ).
Tlenek antymonylu . . . . .	(SbO <sub>2</sub> ) O.
Proszek algarota. Tlenochlorek	(SbO <sub>2</sub> ).Cl.
Dwusiarczan . . . . .	(SbO <sub>2</sub> ).O.2SO <sub>3</sub> .
Czterosiarczan . . . . .	(SbO <sub>2</sub> ).O.4SO <sub>3</sub> .
Szczawian . . . . .	(SbO <sub>2</sub> ) O.C <sub>4</sub> O <sub>6</sub> .HO.
Winian . . . . .	(SbO <sub>2</sub> ).O HO.C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> O <sub>8</sub> +Aq
Emetyk . . . . .	(SbO <sub>2</sub> ).O.KO.C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> O <sub>8</sub> .

Hypoteza ta, bardzo zręczna, pozwala w najprostszy i najtrafniejszy sposób objaśnić skład antymonowych soli.

## SPIŻE ANTYMONU.

§ 815. Bardzo liczne są związki antymonu z metalami. Związek jego z ołowiem najwięcej w sztukach używany, służy do wyrabiania czcionek drukarskich: o tym spiżu kilka słów powiemy, mówiąc o ołowiu.

Spiż antymonu i potasu otrzymany przez topienie kilkogodzinne w tyglu glinianym mieszaniny 6 części emetyku z 1 częścią saletry, albo mieszaniny ze 100 części emetyku i 3 części sadzy, samowolnie wybucha, jeżeli będzie z wodą zetknięty, a nawet w wilgotnym pozostawiony powietrzu.

Można jeszcze otrzymać spiż antymonu i potasu, wypalając dokładną mieszaninę 5 części surowego kremortartari z 4 częściami antymonu. Mieszanina ogrzewa się powolnie w przykrytym tyglu aż do zwęglenia kremortartari, następnie wystawia się przez godzinę na działanie białej temperatury. Po upływie tego czasu, piec się zatyka i tygiel stygnie przez dwadzieścia cztery godzin. Tym sposobem otrzymuje się spiż doskonale wykrystalizowany, posiadający blask metaliczny, rozkładający silnie wodę i zawierający około 12 procentów potasu. Ten spiż nie wybucha, jak poprzedni, za zetknięciem z wodą, co prawdopodobnie pochodzi od jego stanu skupienia.

Ogrzewając w tyglu glinianym przy wysokiej temperaturze, mieszaninę 70 części metalicznego antymonu z 30 częściami opiłek żelaznych, otrzymuje się spiż nadzwyczajnie twardy, dający o krzesiwo iskry; spiż ten zowie się *spiżem Réaumura*.

Oznaczony spiż antymonu i cynku, którego skład:



odpowiada antymonkowi wodoru



otrzymuje się topiąc 57 części antymonu z 43 częściami cynku. Massie stopionej daje się powoli ostygnąć, a skoro na jej powierzchni utworzy się dosyć gruba skorupa, przebija się ją i wylewa nieskrzepłą pozostałość. Tym sposobem otrzymuje się piękne kryształy słupowe z blaskiem srebrzystym, które w temperaturze wrzenia rozkładają wodę z wydzieleniem wodoru.

## DOBYWANIE ANTYMONU.

§ 816. Antymon otrzymuje się z siarku przez prażenie, które go w tlenek zamienia i wypalenie z węglem, który redukuje tlenek łącząc się z jego tlenem.

Ponieważ rudy antymonu zawierają zwykle znaczną ilość złoza, oddziela się więc naprzód siarek przez stopienie. W tym celu, rudę surową kładzie się w wielkie tygły, mające w dnie otwór. Pod każdym z tych tygli znajduje się drugi, służący jako odbieralnik, w którym zbiera się siarek w miarę, jak się topi. Wyższe tygły ogrzewają się materiałem opalowym dającym długi płomień, któryby ze wszystkich stron ich ściany obejmował.

Tym sposobem oczyszczony siarek, kładzie się do pieców rewerberowych, do których wpuszcza się płomień utleniający, nie podwyższając jednak zbyt znacznie temperatury, aby siarku nie stopić; tym sposobem siarek przechodzi w związek siarku i tlenku, który zowie się *szkłem antymonowem* dla swojej szklistej postaci. Produkt ten sproszkowany, miesza się z 20 procentami węgla napojonego stężonym roztworem węglanu sody i wypala w wielkich tyglach. Tlenek redukuje się węglem, część siarku wpływem węglanu sody przechodzi w tlenek, który nową ilością węgla zredukowany zostaje; utworzony zaś siarek sodu łączy się z nierozłożonym siarkiem antymonu. Tym sposobem otrzymuje się żuzel spływający po wierzchu metalicznego guzika.

Możnaby również antymon otrzymać z siarku za pośrednictwem żelaza; ale w tym razie zawiera on zawsze w sobie pewną ilość tego metalu, co zmniejsza jego przymioty.

Jakimkolwiek sposobem otrzymany metal, oczyszcza się zawsze przez wypalenie z saletrą, jak to wyżej w paragrafie 765 powiedzieliśmy.

#### CHARAKTERY WYBITNE SOLI ANTYMONOWYCH.

§ 817. Roztwory soli antymonowych, traktowane potażem lub sodą, dają białe osady rozpuszczalne w nadmiarze odczynnika. Osad biały utworzony przez amoniak, nie jest rozpuszczalny.

Traktowane węglanami alkalicznymi, dają osad biały nierozpuszczalny w nadmiarze węglanu, przyczem wydzieła się współcześnie kwas węglany.

Siarkowodor daje osad żółto-pomarańczowy; siarkowodan amonii daje podobny osad rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika.

Nakoniec, blaszka żelazna lub cynkowa, zanurzona w roztwór soli antymonowej, pokrywa się na powierzchni osadem antymonu metalicznego, którego fizyczne i chemiczne charaktery łatwo sprawdzić można.

#### **BIZMUT.** R=106,4 lub 1330,0.

§ 818. Znany był dawnym chemikom: w przyrodzie znajduje się on najpospoliciej w stanie rodzimym; napotyka się go czasami, chociaż rzadko, w związku z siarką, telurem lub tlenem.

Bizmut znajdujący się w handlu, nigdy nie jest czysty; zawiera on często żelazo, arsen i inne metale, z którymi się w związku znajduje. Dla oczyszczenia go, topi się go w tyglu z  $\frac{1}{10}$  wagi saletry. Temperatura nie podwyższa się



zbyt wiele nad punkt topliwości metalu, a masa ciągle się mięsza. Saletra, która z początku się topi, następnie krzepnie powoli i tworzy z nieczystościami zuzel, zbierając się w wierzchniej części tygla.

Robota ta powtarza się raz, drugi i ostatecznie otrzymuje się bizmut zupełnie czysty, metale bwiem obce przechodzą w zuzel utleniwszy się kosztem tlenu z saletry.

§ 819. Bizmut czysty jest metalem biało-różowym. Odłam jego krystaliczny, blaszkowy; łatwo się w proszek tłuczeniem rozciera. Gęstość jego równa się 9,9. Jest to metal najłatwiej krystalizujący, jeśli jest czysty; dosyć go tylko stopić w tygielku, wylać następnie w glinianą miseczkę ogrzaną poprzednio i dać mu wolno ostygnąć. Skoro powierzchnia metalu pokryła się twardą skorupą, przebija się ją w dwóch przeciwległych punktach kolcem rozpalonego żelaza i szybko wylewa nieskrzepły metal wewnątrz się znajdujący; po zupełnym ostudzeniu, zdejmuje się ostrożnie skorupę, a wewnętrzną powierzchnię miseczki znajdujemy pokrytą pięknymi sześciennymi kryształami bizmutu, posiadającymi blask tęczy. Blask ten pochodzi od delikatnej powłoczki tlenku, która powstając w czasie, kiedy metal jeszcze gorący pozostawał w zetknięciu z powietrzem, tworzy zjawisko barwnych obrączek.

Kryształy bizmutu układają się zwykle w postać słupów schodkowatych.

Metal ten topliwszy jest od ołowiu; topi się około 264 stopni. Lotny jest w temperaturze nadzwyczaj wysoki i przestala się w blaszkowe kryształy. Stopiony, gęstszy jest niż w stanie stałym, i przedstawia też samo zjawisko, co woda.

Wystawiony na zetknięcie z suchym lub wilgotnym powietrzem nie zmienia się. W zetknięciu z wodą w naczyniu otwartym, pokrywa się proszkiem białym bardzo delikatnym tlenku bizmutu; proszek ten przedstawia czasem postać krystaliczną; jeżeli dopuszczamy do wody kwasu węglanego, to tworzy się krystaliczny węglan bizmutu.

Kwas chlorowodny stężony z trudnością tylko działa na niego. Kwas siarczany gorący i stężony, nagryza go z wydzielaniem kwasu siarkawego. Prawdziwym rozczynnikiem bizmutu jest kwas azotny.

TLENEK BIZMUTU.  $R=236,8$  lub  $2960,0$ .

§ 820. Tlenek ten otrzymuje się ogrzewając metal do białości w przystępie powietrza; utlenia on się wtedy wydzielając dym, który się przestala. Najprostszy sposób otrzymywania polega na rozkładzie wodą azotanu zasadowego. Tym sposobem otrzymany, posiada on barwę żółto-słomkową, topi się w bardzo wysokiej temperaturze, tworząc szkło żółte, ciemniejsze. Gęstość jego  $8,45$ ; stopionego:  $8,21$ .

Otrzymany przez rozkład azotanu zasadowego bizmutu przy pomocy potażu lub amoniaku, przedstawia się pod postacią proszku białego; jest on wtedy wodanem. Wodan ten traci swą wodę jeżeli go z potażem gryzącym gotować będziemy.

P. Regnault tlenkowi temu daje wzór:

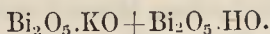


KWAS BIZMUTNY.  $R=252,8$  lub  $3160,0$ .

§ 821. Kwas bizmutny otrzymuje się przepuszczając strumień chloru przez roztwór stężony potażu gryzącego, mający w zetknięciu wodan tlenku bizmutu; wkrótce wydziela się materya czerwono-krwista, stanowiąca mieszaninę wodnego kwasu bizmutnego z tlenkiem bizmutu. Ten ostatni wydziela się, traktując mieszaninę kwasem azotnym, który nie działa na kwas, a tlenek rozpuszcza.

Wodny kwas bizmutu łączy się z potażem i tworzy sól,

która według P. Arppe, ma być bizmutanem kwaśnym potażu. wzoru



Pod wpływem ciepła traci on część swego tlenu i przechodzi w tlenek solny, którego skład wyraża się wzorem:



Kwas bizmutny łączy się w wielu stosunkach z tlenkiem bizmutu; sposób przygotowania różnych tych związków nie został jeszcze dokładnie zbadany.

SIAREK BIZMUTU. R=260,8 lub 3260,0.

§ 822. Siarka z bizmutem tworzy związek, który otrzymuje się topiąc w glinianym tyglu 1 części siarki z 2 częściami bizmutu i wypalając następnie masę do białości dla odpędzenia siarki, która jest w wielkim nadmiarze. Posiada on odłam krystaliczny blaszkowy.

Przepuszczając strumień siarkowodoru przez roztwór soli bizmutowej, tworzy się osad czarny wolnego dwusiarku bizmutu. Skład siarku bizmutu wyraża się wzorem



ZWIĄZEK BIZMUTU Z CHLOREM.

§ 823. Sypiąc mialki proszek bizmutu do flaszki, zawierającej chlor suchy, wywołujemy zjawisko światła, w skutek nastąpnego pomiędzy dwoma temi ciałami związku. Chlorek bizmutu otrzymuje się jeszcze przepędzając w szklanej retortce 1 część bizmutu z 2 częściami chlorniku rtęci. Otrzymany chlorek przyciąga wilgoć z powietrza. Rozpuszcza się w wodzie zakwaszonej kwasem chlorowodornym;

traktowany wodą czystą, rozkłada się, dając biały osad tlenochlorku bizmutu. Taki sam osad tworzy się jeszcze jeżeli roztwór kwaśny azotanu bizmutu wlewamy do roztworu soli kuchennej. Naznaczają mu wzór następujący:



który prościej pisać można



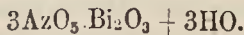
Ten tlenochlorek zwany jest *bielą perłową*.

#### SOLE BIZMUTU.

§ 824. Tlenek bizmutu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  łączy się z kwasami i tworzy sole. Najważniejszą z nich jest azotan bizmutu. Związek ten otrzymuje się traktując wprost bizmut kwasem azotnym. Płyn przez odparowanie daje wielkie kryształy bezbarwne, które przyciągają wilgoć z powietrza. Sol ta, traktowana małą ilością wody, rozpuszcza się bez zmiany; traktowana wielką jej ilością, rozkłada się na azotan bizmutu zasadowy, znany ogólniej pod nazwą *blanszu*, czyli *bizmutowego bielidla*.

Wszystkie sole bizmutu, podobnie jak azotan, rozkładają się nadmiarem wody; płyn zatrzymuje sól kwaśną, a sól zasadowa opada. Własność ta, wspólna także solom antymonu, objawia się we wszystkich solach, w których jeden z pierwiastków względem drugiego słabe ma powinowactwo chemiczne.

Skład azotanu bizmutu obojętnego wyraża się wzorem





## CHARAKTERY WYBITNE SOLI BIZMUTOWYCH.

§ 825. Traktując roztwór soli bizmutowej wielką ilością wody, rozkładamy ją na sól zasadową, opadającą pod postacią osadu, a w roztworze pozostaje sól bardzo kwaśna.

Potaż i soda dają osady białe nierozpuszczalne w nadmiarze odczynnika; węglany działają podobnie.

Siarkowodor albo siarkowodany dają osad czarny, który się nierozpuszcza w nadmiarze odczynnika.

Żelazo, miedź i cynk strącają bizmut pod postacią czarnego proszku, który pod dmuchawką stapia się w guzik metaliczny bardzo kruchy z odłamem różowym.

**OŁÓW.** R=104 lub 1300,0.

§ 826. Ołów znany jest od najgłębszej starożytności. Dawni chemicy nazywali go *Saturnem*, metal bowiem ten wedle ich zdania, wypalany z innymi metalami, pożerał je. W przyrodzie spotykany go czasami pod postacią tlenku; ale najzwyczajniej jest on połączony z siarką, stanowiąc materię, znaną u mineralogów pod nazwą *galeny*.

Handlowy ołów zawiera często ślady żelaza i miedzi, czasami srebra; ażeby mieć go czysty, potrzeba go przygotować z tlenku ołowiu otrzymanego przez wypalenie azotanu. Tlenek ten, ogrzewany w tyglu z proszkiem węgla, szybko się redukuje na metal.

§ 827. Czysty ołów ma barwę szaro-niebieskawą; jest bardzo miękki i paznokciem łatwo rysować się daje; tarty o papier pozostawia szare ślady. Znacznie kowalny, daje się na bardzo cienkie płaszczyć blaszki i wyciągać w również delikatne, łatwo rozrywające się druty; drut mający 3 milimetry średnicy zrywa się pod obciążeniem 14 kilogramami.

Ołów topi się pomiędzy 325 a 335 stopniami. Przy bardzo wysokiej temperaturze daje obfitą parę; może wykryształizować przez stopienie, a kryształy jego mają postać ośmiościanów foremnych. Gęstość jego 11,445. Wbrew innym metalom gęstość jego zmniejsza się przez walcowanie.

Pozostawiony w zwyczajnej temperaturze w powietrzu, pokrywa się powłózką szarą, którą uważają za półtlenek ołowiu. Ogrzewany w przystępie powietrza, nieco wyżej punktu swęj topliwości, pokrywa się na powierzchni powłóczką tęczową, która szybko zmienia się w materią żółtą; jest to tlenek ołowiu.

Ołów rozpuszcza w sobie pewną ilość swego tlenku i wtedy pewnej nabywa twardości. Chcąc go zmiękczyć, potrzeba go w roztopionym stanie mieszać z niewielką ilością węgla, które tlenek zredukuje.

Ołów wystawiony na współczesne działanie wody przekroplonej lub deszczowej, szybko się zmienia: pokrywa się powłózką białą tlenku i węglanu ołowiu; woda wtedy zawiera w roztworze pewną ilość tlenku. Jeżeli woda zawiera w roztworze niewielką ilość soli jakiej, jak to z wodą naprzykład rzeczną lub źródlaną ma miejsce, wtedy woda taka żadnego wpływu na ołów nie wywiera. Według P. Phillips, nie wszystkie sole jednostajnie na metal działają; siarczan wapna ma tę własność w najwyższym posiadać stopniu. Różnica ta objaśnia, dla czego można bezpiecznie prowadzić wodę zwyczajną przez rury ołowiane, a nie można pozostawiać przez czas pewien wód deszczowych w zbiornikach z tego metalu.

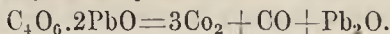
Kwasy na ołów z mniejszą lub większą działają siłą; najlepszym dlań rozczynnikiem jest kwas azotny.

PÓLTLENEK OŁOWIU.  $R=216,0$  lub  $2700,0$ .

§ 828. Jeżeli ołów przez czas pewien wystawiony jest na działanie powietrza, to powierzchnia jego pokrywa się po-

włoczką niebiesko szarawą; materya ta jest półtlenkiem ołowiu, ale niepodobna jęj oddzielić od ołowiu metalicznego. Związek ten otrzymuje się łatwiej wypalając szczawian ołowiu: wtedy wydziela się mieszanina kwasu węglanego i tlenku węgla, a w osadzie pozostaje proszek szaroczarniawy półtlenku ołowiu. Według P. Pelouze, pewnięj jeszcze otrzymać go można ogrzewając szczawian w kąpieli spiżowęj w małęj kolbce przy temperaturze 300 stopni dopóty, dopóki wywiązanie gazu nie ustaje.

Działanie objaśnia się równaniem:



Tlenek ten ma postać czarno-aksamitnego proszku, mającego skład ściśle oznaczony; jest to szczególny tlenek, a nie mieszanina ołowiu metalicznego z tlenkiem, jak to wielu chemików przypuszczało. Łatwo to okazać można, ucierając go naprzód z rtęcią, a następnie ogrzewając z roztworem cukru; dwa te odczynniki pozostają bez zmiany, coby nie nastąpiło w razie mieszaniny, ółów bowiem łatwo się ortęcia (amalgamuje), a tlenek łatwo rozpuszcza w wodzie ocukrzonęj. Rozkłada on się kwasami rozwodnionemi i stężonemi; tworzy się wtedy tlenek ołowiu, łączący się z kwasem i szary osad ołowiu metalicznego opada. Posiada on więc własności tlenku szczególnego.

Ogrzewany w naczyniach zamkniętych nieco wyżej nad 400 stopni, podobnemuż z kwasami ulega rozkładowi. Jeżeli to robimy w przystępie powietrza, to zapala się i płonie jak hubka. Pozostawiony w wilgotném powietrzu, pochłania tlen i przechodzi w wodan tlenku.

Skład jego wyraża się wzorem



TLENEK OŁOWIU. R=112 lub 1400,0.

§ 829. Tlenek ołowiu otrzymuje się przez ogrzewanie w powietrzu ołowiu metalicznego. Chcąc go jednak otrzy-

mać czystym, lepiej jest wypalać azotan ołowiu w kolbie lub tyglu porcelanowym; jeżeli temperatura użyta nie jest dostateczna do stopienia otrzymanego tlenku, to wtedy przedstawia on postać żółtego proszku; w przeciwnym razie, stanowi blaszkową masę. Tlenek ten topi się w czerwoności i nagryza naczynia do stopienia jego użyte. Na zimno rozpuszcza się w potażu; roztwór osadza go w temperaturze wrzenia: wtedy tlenek według P. Calvert, przybiera piękne różowe zabarwienie.

W handlu znamy dwa tlenki ołowiu, jeden, który zowią *glejtą*, drugi *massykotem*, a to stosownie czy jest stopiony lub w proszku.

Według P. Mitcherlich, tlenek otrzymany różnemi temi sposobami, jak niemniej otrzymany przez prażenie czystego metalu, nie należy do foremnego szeregu krystalicznego, ale za formę pierwotną ma ośmiościan rombowy.

Tlenek ołowiu tworzy wodan, który się otrzymuje dolewając amonii do roztworu soli ołowianej. Biały osad wodanu ołowiu wydzielający się, rozpuszcza się w potażu, sodzie i t. p. Płyn odparowany osadza żółto-zielonawe kryształy, które po wypaleniu piękną żółtą przyjmują barwę.

Podług P. Fremy, wodan tlenku ołowiu może utracić swoją składową wodę i wykryształizować bez rozpuszczenia jeżeli go gotujemy z potażem gryzącym. Ammonia tak samo nań działa.

Jeżeli wodan tlenku ołowiu gotować będziemy ze stężonym roztworem sody gryżącój, utrzymując zawsze tlenek w nadmiarze, to ten ostatni opada pod postacią drobnych, ziarnistych, czerwonych kryształów. jak skoro płyn bardzo wolno studzić będziemy. Kryształy te, ogrzewane i studzone powolnie, barwę swoją zachowują; ale stają się żółtymi jeżeli szybko ostudzone zostaną.

Znamy jeden związek krystaliczny wapna z tlenkiem ołowiu. Związek ten posiada własność czernienia włosów działając na siarki materyi organicznój; używa się również w fabrykacyi sztucznego szyldkretu.



Skład tlenku tego wyraża się wzorem:



Tlen rozpuszcza się w roztopionej glejcie jak w srebrze bez tworzenia związku; przez ostudzenie zaś i skrzepnienie jej, wydziela się całkowicie.

Glejta handlowa przedstawia rozmaite odcienia stosownie do tego, czy studzona było szybko lub powolnie.— W pierwszym razie ma barwę żółtą, w drugim czerwoną. Bardzo ściśle doświadczenia dowiodły, że zabarwienie to nie pochodzi jak sądzono, od obecności w niej minii, ale wyłącznie od cząsteczkowego układu.

DWUTLENEK OŁOWIU.  $R=120$  lub  $1500,0$ .

§ 830, Dla otrzymania dwutlenku ołowiu używa się minia, którą dwoma różnemi traktuje się sposobami. Pierwszy polega na przepuszczeniu strumienia chloru przez wodę utrzymującą w zawieszeniu minię w bardzo drobnym proszku; tworzy się wtedy chlorek ołowiu i dwutlenek, opadające współcześnie. Osad traktuje się wodą dopóty, dopóki zupełnie chlorku pozbawiony nie będzie; a tym sposobem dwutlenek uwalnia się od zanieczyszczającego go związku. W drugim sposobie minia traktuje się nadmiarem słabego kwasu azotnego, a następnie osad przemywa wodą. Ten ostatni sposób jest tém lepszy, że ponieważ tworzący się azotan ołowiu jest rozpuszczalniejszy w wodzie jak chlorek, to przemycie osadu daleko prędzej się skutecznia. Po przemyciu tlenek się suszy albo w kąpeli piaskowej, albo w próżni. Wszelako używając kwasu azotnego, otrzymuje się mniej dwutlenku.

Dwutlenek ołowiu posiada barwę brunatną. Przez wypalenie przemienia się w tlenek z wydzieleniem tlenu. Zmieszany z szóstą częścią na wagę siarki i szybko ucierany w moździerz, zapala się, pozostawiając siarek w osadzie.

Traktowany kwasem chlorowodornym, wydziela chlor i zamienia się na chlorek. Kwas siarkawy pochłania tworząc siarczan ołowiu. Z téj własności korzystają przy rozbiórce mieszanin gazowych, dla oddzielenia tego kwasu. Według Vogla, wprowadzony do czystego gazowego kwasu siarkawego, ogrzewa się aż do czerwoności.

Z potażem i sodą łączy się i daje sole; własność ta spowodowała P. Fremy do uważania go za kwas, który nazwał *kwasem ołowianym*.

Dla otrzymania ołowianu potażu, P. Fremy używa następującego sposobu: Mięsza razem potaż stały i dwutlenek ołowiu, który zwilgoca niewielką ilością wody, następnie mieszanina ta utrzymuje się w stopieniu przez czas pewien w tygielku srebrnym. Dwutlenek ołowiu łączy się z potażem. Jeżeli masę małą ilością wody traktować będziemy i powolnie parować, to ołowian potażu opadnie w małych przezroczystych, romboedrycznych, białych kryształkach.

Sól ta przyciąga wilgoć z powietrza; rozpuszcza się w wodzie alkalicznój. Czysta woda rozkłada go tworząc dwuołowian potażu barwiący wodę brunatno, a następnie opada kwas ołowiany wodny.

Poddany działaniu wysokiéj temperatury, ołowian potażu rozkłada się z wydzieleniem tlenu i pary wodnój.

P. Fremy wzór jego podaje następujący:



Ołowian sody otrzymuje się jak ołowian potażu; jeszcze mniej jest od niego trwały.

Ołowiany wapna, baryty i stroncyany otrzymują się, wypalając glejte z jedną lub drugą z tych zasad.

Tlenki rozpuszczalne w potażu z ołowianem potażu, mogą dawać ołowiany nierozpuszczalne.

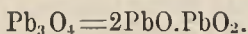
Skład kwasu ołowianego wyraża się wzorem



## MINIA.

§ 831. Jeżeli poddamy stosownie miarkowanemu działaniu ciepła massykot, czyli tlenek żółty w proszku, powstały przez działanie powietrza na ołów w niewysokiej temperaturze, otrzymamy materią czerwono-pomarańczową stanowiącą minię. Massykot pochłania tém większą ilość tlenu, im działanie trwało dłużej, a zarazem i czerwone zabarwienie bywa silniejsze. Utlenienie to odbywa się w dwupiętrowym piecu; w pierwszym piętrze, gdzie temperatura jest najwyższa, ołów zamienia się w massykot, a massykot ten wymyty dla wydzielenia zeń śladów ołowiu, umieszcza się w drugiem piętrze pieca, gdzie przez pochłonięcie nowęj ilości tlenu przechodzi w minię.

Skład minii zmienia się wedle ilości pochłoniętego tlenu; jeżeli pochłoneła tyle tlenu, ile tylko pochłonać może, to jest, kiedy waga nie okazuje już żadnego przyrostu, to skład ten wyrazić tak można



Jest to więc jak widzimy, związek tlenku z dwutlenkiem ołowiu; w rzeczy saméj, jeżeli traktujemy ją kwasem azotnym, to tlenek się rozpuszcza i pozostaje osad, który jest dwutlenkiem. Ponieważ na minię nie działa ani octan obojętny ołowiu, ani roztwór cukru, to bardzo łatwo jest oznaczyć ilość minii czystéj, zawartéj w minii handlowéj; dosyć jest tylko daną wagę ostatniéj traktować jednym lub drugim z wspomnionych roztworów, przemyć czystą wodą i zważyć pozostałość.

P. Fremy zdołał otrzymać minię drogą mokrą, rozpuszczając glejte w stężonym roztworze potażu gryzącego i dolewając do roztworu tego, roztworu ołowianu alkalicznego. Tworzy się wtedy wodny osad żółty, który przez wysuszenie w niskiej temperaturze, przechodzi w minię bezwodną, bardzo pięknéj czerwonej barwy.

Przez pierwsze wypalenie massykotu w powietrzu, nie zamienimy go w minię; za każdym nowym wypaleniem produkt zawiera coraz większą ilość tlenu, a ztąd wartość jego nie jest jednakowa. W sztukach rozróżniają te produkta nazywając je minią *raz*, *dwa razy*, i t. p. *wypalaną*.

Minia w ogóle używa się do olejnego malowania i w fabrykach kryształu.

Zastępując glejtę węglanem ołowiu, otrzymujemy minię bledszą, zwaną *minią pomarańczową*.

SIAREK OŁOWIU.  $R=120$  lub  $1500,0$ .

§ 832. Kilka związków ołowiu z siarką znany: najważniejszy z nich znany jest pod nazwą *siarku ołowiu*, a u mineralogów *galeną*. Wzór jego  $PbS$ , odpowiadający tlenkowi ołowiu  $PbO$ .

Siarek ten w przyrodzie znajduje się pod postacią kryształów sześciennych świetnych, z blaskiem metalicznym, szaro-błękitnawych.

Siarek ten otrzymać można sztucznie topiąc ołów z siarką; związek następuje z wydzieleniem ciepła i światła. Dla otrzymania go czystym, wypala się go powtórnie z siarką. Ogrzany do czerwoności, topi się i jeżeli temperatura dosyć jest wysoka, paruje; przez ostudzenie przechodzi w masę krystaliczną z pozorem metalicznym.

Otrzymuje się go drogą wodną przepuszczając strumień siarkowodoru przez roztwór soli ołowiu; osiada wtedy masy brunatna, która skupiając się, czarną się staje. Jeżeli roztwór zawiera znaczną ilość kwasu fosforowego, to wtedy siarek osiada pod postacią szarych łuszczyk z blaskiem metalicznym.

Siarek ołowiu mało jest rozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie chlorowodorowym i siarczanym. Kwasy te stężone rozkładają go z wydzieleniem siarkowodoru, a kwas siarczanym wydziela nadto kwas siarkawy. Kwas azotowy słaby zamienia go całkowicie w azotan ołowiu z wydzieleniem



siarki. Jeżeli kwas azotny bardzo jest stężony, wszystka siarka przechodzi w kwas siarczany i otrzymujemy wtedy osad siarczanu ołowiu.

§ 833. *Półsiarek ołowiu*, tworzący się przy obrabianiu rud ołowianych, o czém niżej mówić będziemy, wyraża się wzorem:



Znamy inne jeszcze siarki ołowiu, zawierające większą ilość siarki, ale zbyt one mało są znane, abyśmy tu o nich mówili.

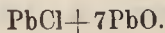
CHLOREK OŁOWIU.  $R=139,5$  lub  $1743,75$ .

§ 834. Kwas chlorowodorny działa na ołów bardzo powoli i tylko w przystępie powietrza. Chlorek łatwiej się otrzymuje traktując gletję albo tlenek ołowiu kwasem chlorowodornym. Jeżeli kwas jest rozcieńczony i wrzący, to chlorek osiada przy ostudzeniu pod postacią pięknych jedwabistych igiełek. Dolewając jakiegokolwiek chlorku do roztworu soli ołowianej, otrzymuje się osad biały, złożony z drobnych mikroskopowych kryształów, które są chlorkiem ołowiu. Nakoniec związek ten można otrzymać bezpośrednio traktując ołów metaliczny chlorem gazowym.

Chlorek ołowiu topi się w czerwoności; przy wyższej temperaturze przestala się. Ogrzewany w zetknięciu z powietrzem wydaje białe dymy i pozostawia w osadzie tlenek ołowiu. Stopiony chlorek ołowiu po ostudzeniu daje masę bezbarwną, przeświecającą, którą dawni chemicy nazywali *ołowiem rogowym*.

Chlorek ołowiu łączy się w wielu stosunkach z tlenkiem ołowiu i tworzy związki, które mogą aż do siedmiu razy więcej zawierać ołowiu, niż chlorek. Tym sposobem otrzymuje się tlenochlorki żółte, znane pod nazwą *żółtej farby mineralnej*, *żółtej kasselskiej farby*, *żółtej farby Turnera*.

Według Turnera, który pierwszy wykrył te związki, związek żółty jego nazwiska otrzymuje się przez stopienie 10 części tlenku ołowiu z 1 częścią salmiaku. Stopiona i powoli ostudzona masa tworzy kryształy sześciennie bardzo pięknej żółtej barwy, jeżeli użyty tlenek jest należycie czysty. Otrzymuje się go jeszcze traktując w ciepłe 1 część soli kuchennej z 7 częściami chlorku ołowiu i dodając nieco wody dla zarobienia mięszaniny na ciasto. Mięszanina ta pozostawiona w spokojności przez czas pewien, wzdyma się, a jeżeli utworzony biały osad, traktować wodą będziemy dla wydzielenia powstałej przy tém sody i ogrzejemy następnie do stopienia, to osad utraci swoją związkową wodę i barwi się pięknie żółto. Turner wzór jego podaje



#### JODEK OŁOWIU.

§ 835. Jod z ołowiem tworzy związek powstający zwykle, ile razy chcemy wykryć ołów lub jego związki. Odczyn ten jest charakterystyczny.

Jodek ten otrzymuje się, jeżeli roztwór soli ołowiu traktujemy jodkiem potasu; tworzy się wtedy osad żółty kryształiczny; jeżeli płyny wrzące użyte były, utworzony jodek po ostudzeniu opada pod postacią pięknych żółto-żółcistych łuszczynek.

Ciało to bardzo mało jest rozpuszczalne w wodzie zimnej; 1 część jodku ołowiu rozpuszcza się w rzeczy samej w 194 częściach wody wrzącej, ale wymaga 1235 części wody zimnej.

Według P. Boullay, działając nadmiarem jodku alkalicznego na jodek ołowiu, otrzymujemy związek, zawierający 2 równoważniki jodku alkalicznego na 1 równoważnik jodku ołowiu.

Skład jodku ołowiu wyraża się wzorem



BROMEK OŁOWIU.  $R=184$  lub  $2300,0$ .

§ 836. Związek ten niezmiernie podobny do chlorku, prawie się nie rozpuszcza w wodzie zimnej. Wrząca woda rozpuszcza niewielką jego ilość, a po ostygnięciu osadza pod postacią jedwabistych białych igiełek.

Bromek ołowiu topi się pod wpływem ciepła i przechodzi w płyn czerwony, przybierający cytrynową barwę za stężeniem. Z tlenkiem ołowiu tworzy związki podobne do tlenochlorków.

Otrzymać go można albo przez rozkład podwójny, albo działając nadmiarem kwasu bromowodorowego na gletję lub na węglan ołowiu.

Skład bromku ołowiu wyraża się wzorem



#### ARSENEK OŁOWIU.

§ 837. Ołów łączy się bezpośrednio na sucho z arsenem i tworzy dobrze oznaczony związek. Tworzy się on również ogrzewając ołów z kwasem arsenawym, a wtedy arsenian mu towarzyszy. Arsenek ten jest kruchy o budowie łuszczonej.

Dodanie najmniejszej ilości arsenu do ołowiu, nadaje mu własność zaokrąglania się łatwego. Na tej zasadzie dodają do ołowiu 1 lub 2 tysięczne arsenu przy wyrabianiu myśliwskiego śrótu.

SIARCZAN OŁOWIU.  $R.=152$  lub  $1900,0$ .

§ 838. Siarczan ołowiu istnieje gotowy w przyrodzie, ale jest dosyć rzadkim minerałem. Otrzymuje się go przez

rozkład podwójny, dolewając kwasu siarczanego lub roztworu jakiegokolwiek siarczanu do roztworu soli ołowianej. Tworzy się wtedy osad biały bardzo ciężki, prawie zupełnie nierozpuszczalny w wodzie.

Kwasy nie wszystkie jednakowo na siarczan ołowiu działają; kwas siarczany rozpuszcza go bardzo małe ilości, które osadza rozlany wodą. Kwas chlorowodorny rozkłada go tworząc chlorek ołowiu osiadający w łuszczykach krystalicznych, ale po rozlaniu wodą, siarczan napowrót powstaje.

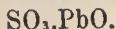
Ciepło nie działa na siarczan ołowiu.

Podług P. Berthier, siarczan ołowiu rozkłada się węglem. Produkta rozkładu zmieniają się wedle ilości węgla i stosownie do temperatury; otrzymujemy siarek ołowiu, półsiarek lub ołów metaliczny.

Cynk i żelazo rozkładają siarczan ołowiu zawieszony w wodzie zakwaszonej, tworzy się ołów metaliczny i siarczan żelaza lub cynku. Węglan sody zamienia go również w węglan ołowiu, czy drogą suchą, czy mokrą postępować będziemy.

Siarczan ołowiu tworzy się przypadkowo w znacznych ilościach w fabrykach płócienek, kiedy dla otrzymania octanu glinki, działamy octanem ołowiu na siarczan glinki.

Skład siarczanu ołowiu wyraża się wzorem



AZOTAN OŁOWIU. R=166 lub 2075,0.

§ 839. Sól ta otrzymuje się rozpuszczając ołów metaliczny, jego tlenki lub węglan w nadmiarze kwasu azotowego. Odparowany roztwór osadza foremne kryształy ośmiościenne, czasami przezroczyste, to znów białe i nieprzezroczyste, a zawsze bezwodne. Rozpuszcza się w 7 częściach

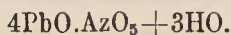


wody zimnej i w daleko mniejszej ilości wody wrzącej. W wyskoku jest zupełnie nierozpuszczalny. Kryształy jego trzeszczą w ogniu, a jeżeli podwyższamy temperaturę, topią się i rozkładają następnie na tlen i kwas podazotny; pozostaje zaś żółty osad tlenku ołowiu. Korzystaliśmy z tego faktu w § 98, dla otrzymania kwasu podazotnego.

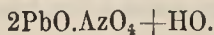
Azotan zasadowy ołowiu,  $2\text{PbO}.\text{AzO}_3 + \text{HO}$ , otrzymuje się gotując rozcieńczony roztwór azotanu z tlenkiem ołowiu w mialkim proszku; sól wtedy pod postacią drobnych łuszczynek opada. W wodzie zimnej związek ten mało się rozpuszcza.

Znamy jeszcze azotan ołowiu posiadający większą ilość tlenku, niż poprzedzający. Ten azotan otrzymuje się traktując azotan ołowiu amoniakiem, utrzymując azotan w stałym nadmiarze. Osad biały tworzący się, rozpuszcza się w niewielkiej ilości w czystej wodzie, lecz jest nierozpuszczalny w wodzie, zawierającej sól w roztworze. Ogrzewany, traci 3 swoje równoważniki wody i staje się żółtym; wszelako stygnąc, białą swą barwę odzyskuje. Wielki nadmiar amoniaku rozkłada go, tworząc wodny tlenek ołowiu.

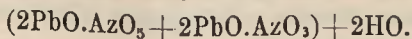
Wzór związku tego jest



§ 840. Przy traktowaniu cienkich blaszek ołowianych gorącym roztworem azotanu ołowiu, otrzymujemy płyn żółtawy, który przez ostudzenie osadza piękne żółte kryształy składu

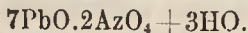


Roztwór węglanu potażu rozkłada je na zimno nawet, tworząc azotan i azoton. Kryształy więc żółte, należy według tego uważać za związek azotanu i azotonu tlenniku ołowiu. Wzór, skład ich wyrażający, należy więc tak pisać:



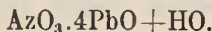
Jeżeli się używa nadmiaru ołowiu i dłużej go traktuje,

otrzymują się kryształy pomarańczowe, których skład wyraża się wzorem:

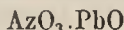


Roztwór węglanu alkalicznego rozkłada je jak poprzednie, na azotan i azoton.

Nakoniec przez długie wrzenie z nadmiarem metalicznego ołowiu, otrzymujemy kryształy różowe, które są azotem czterozasadowym



Jeżeli sól tę zawiesimy w wodzie, a następnie przez płyn przepuścimy strumień kwasu węglanego, wydziela się węglan ołowiu, a płyn osadza azoton obojętny



pod postacią żółtych słupów.

Ciekawe te spostrzeżenia winniśmy P. Chevreul.

#### FOSFORANY OŁOWIU.

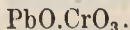
§ 841. Jeżeli do wrzącego roztworu chlorku ołowiu, kroplami fosforan sody  $(2\text{NaO} + \text{HO})\text{PhO}_5 + 24\text{HO}$  puszczać będziemy, to się tworzy osad biały, nierozpuszczalny w wodzie. Osad ten rozpuszcza się w kwasie azotnym. Stopiony pod dmuchawką, daje masę żółtą, krystalizującą za ostudzeniem.

Otrzymuje się jeszcze inny fosforan ołowiu,  $3\text{PbO} \cdot \text{PhO}_5$ , dolewając wrzącego roztworu chlorku ołowiu do roztworu dwufosforanu sody, albo traktując fosforan poprzedni amonią. Sól ta, ogrzewana pod dmuchawką z węglem, rozkłada się: nadmiar tlenu redukuje się, a fosforan obojętny stapia w bezbarwną perłę.

## CHROMIANY OŁOWIU.

§ 842. Chromian ołowiu obojętny istnieje w państwie kopalném: znany jest pod nazwą *ołowiu czerwonego*; krystalizuje w słupy pomarańczowe, które po sproszkowaniu dają proszek żółty. Otrzymuje go się sztucznie wlewając roztworu octanu obojętnego ołowiu do roztworu obojętnego chromianu potażu; tworzy się wtedy osad żółty, z mniej lub więcej ciemnym odcieniem, stosownie do stopnia obojętności płynów. P. Liebig podaje sposób polegający na gotowaniu siarczanu ołowiu, zawieszzonego w roztworze obojętnego chromianu potażu.

Chromian obojętny ołowiu jest wyraźnie rozpuszczalny w kwasach; mieszanina kwasu solnego i wyskoku, rozkłada go tworząc eter chlorowodorny i chlorek ołowiu. Chromian ołowiu rozpuszcza się w potażu gryzącym. Sól ta znana w handlu pod nazwą *chromgelbu*, używa się w malarstwie. Skład jój jest

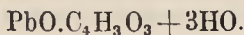


Chromian dwuzasadowy  $2\text{PbO.CrO}_3$  otrzymuje się drogą suchą wrzucając po trochu chromian obojętny ołowiu do saletry roztopionój i utrzymywanej w temperaturze bliskiej czerwoności. Część kwasu chromnego zastępuje kwas azotny w związku i masa czarną się staje. Robota się wstrzymuje zachowując nadmiar saletry; płyn nad kryształami stojący zlewa, a skoro osad całkowicie ostygnie, traktuje się go jak najszybciej wodą, która rozpuszcza utworzony azotan i chromian obojętny potażu.

Chromian ołowiu dwuzasadowy, tym sposobem otrzymany, przedstawia postać krystalicznego proszku cynobrowej barwy. Używa się w malarstwie przy drukowaniu płócienek.

## OCTANY OŁOWIU.

§ 843. Octan obojętny ołowiu przygotowuje się na wielką skalę, traktując glejte kwasem azotnym i zatrzymując robotę, skoro płyn obojętnym się stanie; paruje się go powolnie: wtedy osiadają z niego kryształy obojętnego octanu ołowiu, wzoru

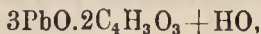


Jeżeli chcemy otrzymać sól zupełnie obojętną, postępuje się następującym sposobem: Cienkie kawałki ołowiu kładzie się do bardzo płaskiego naczynia zawierającego czysty ocet, tak, aby część tylko ołowiu zanurzona była w cieczy. Metal zewnątrz niej będący, utlenia się kosztem powietrza, a skoro zupełnie stał się białym, zanurza się z kolei w kwasie. Tak się postępuje dopóty, dopóki tylko tlenik w occie się rozpuszcza. Płyn odparowany osadza kryształy octanu ołowiu zupełnie obojętnego.

Octan obojętny ołowiu posiada smak naprzód cukrowy, następnie ściągający; rozpuszcza się w wodzie i wysokoku. Roztwór soli tej wystawiony na powietrze, pochłania nieco kwasu węglanego i płyn kwaśnym się staje. Ogrzany do +57 stopni, topi się w swój wodzie krystalicznej. Wystawiony na strumień suchego powietrza, wietrzeje i wtedy pochłaniać może kwas węglany, tracąc kwas octowy, który się ulatnia. W próżni nad kwasem siarczanym, traci swoją wodę krystaliczną i rozsypuje się na proszek.

Gotując roztwór octanu obojętnego ołowiu z glejtą, w stosunku 1 części glejty na 2 części octanu, otrzymujemy sól osiadającą w łuszczykach perłowych, skoro się go pozostawi w chłodnym miejscu.

Nowa ta sól wzoru:



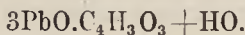
stanowi półtoro-zasadowy octan ołowiu. Jeżeli zamiast



pozostawienia płynu do krystalizacji, odparujemy go do suchości, to sól przybiera postać masy krystalicznej. — Według Woehlera, można otrzymać octan zasadowy ołowiu ogrzewając do 280 stopni obojętny i bezwodny octan ołowiu; wydziela się wtedy kwas węglany i aceton, pozostałość zaś w naczyniu, jest octanem zasadowym ołowiu.

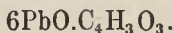
Sól ta bardzo jest rozpuszczalna w wodzie; roztwór jej stanowi *wodę gulardową* aptekarzy.

Dodając do soli poprzedzającej ilość tlenniku ołowiu równą tej, jaką już zawiera, otrzymujemy sól trójzasadową wzoru



Nakoniec otrzymuje się czwarty związek zawierający więcej tlenniku ołowiu od poprzedzających, gotując sól poprzedzającą czyli octan obojętny z gletją w drobnym proszku, dopóki się rozpuszczać nie przestanie. Tworząca się sól przez ostudzenie opada pod postacią białego proszku bardzo mało w wodzie rozpuszczalnego.

Sól ta ma wzór



Jest to octan sześćozasadowy.

#### WĘGLAN OŁOWIU.

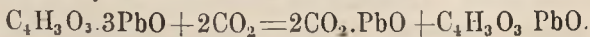
§ 844. Węglan ołowiu znajduje się w przyrodzie; tworzy on kryształy białe, przezroczyste, jednokształtne z aragonitem. Sztucznie otrzymać je można przepuszczając strumień kwasu węglanego przez roztwór soli zasadowej ołowiu; sól zasadowa przechodzi w sól obojętną, a nadmiar tlenniku ołowiu opada w postaci węglanu. Można go jeszcze otrzymać przez rozkład podwójny, dolewając węglanu alkalicznego do roztworu soli ołowianej.

Sól ta przedstawia się pod postacią proszku białego nierozpuszczalnego w wodzie; wypalana traci swój kwas wę-

glany; gotowana z roztworem potażu lub sody gryzącej, osadza, według P. Calvert, małe, sześciennie, czerwone kryształki tleniku ołowiu.

§ 845. W przemyśle otrzymuje się na wielką skalę węglan ołowiu, nazywauy *blejwasem*, *białą ołowianą*, *cerusą*. Używa się do tego dwóch sposobów: jeden znany jest pod nazwiskiem *metody Clichy*; polega na rozkładzie zasadowego octanu ołowiu kwasem węglanym; drugi naprzód użyty w Hollandyi, zowie się z tego powodu *metodą holenderską*.

W sposobie Clichy, strumień kwasu węglanego przepuszcza się przez roztwór trój-zasadowego octanu ołowiu; kwas węglany dostarczany bywa przez węgiel ogniska ogrzewającego kocioł, w którym odbywa się przemiana octanu obojętnego w octan zasadowy. Octan zasadowy rozkłada się, strąca się węglan ołowiu, a pozostaje płyn lekko kwaśny, zawierający wiele octanu ołowiu. Płyn ten zamienia się na nowo w octan zasadowy i może służyć do drugiej roboty. Węglan zaś ołowiu przemija się znaczną ilością wody, następnie kładzie na pokład gipsu, który pochłania zeń znaczną część wilgoci, a w końcu suszy niewysoką temperaturą. Węglan ołowiu jest śnieżystej białości. Działanie wyrazić można równaniem :



W sposobie holenderskim (fig. 193) zwija się blachy o-

Fig. 193.



łowiane mające 15 centymetrów szerokości, a 60 centymetrów do 1 metra długości, zostawiając pomiędzy niemi przerwę od 1 do 2 centymetrów, i kładzie w garnki gliniane polewane, opatrzone na kilka centymetrów od dna podstawą, na której zwitek się opiera. Na dno garnków leje się pewna ilość octu niskiego gatunku; garnki ustawiają się jeden obok drugiego w gnoju końskim i pokrywają słomą. Pod wpływem powietrza i ciepła gnoju, ołów się utlenia i stopniowo przechodzi w octan zasadowy ołowiu, na który kwas węglany działa. Po upływie paru tygodni, ołów w części zamienia się na węglan, który się oddziela przez obijanie zwitków. Materya oddzielona od blach rozciera się w delikatny proszek i oczyszcza przez odpławienie. Na koniec suszy się, jak w sposobie pierwszym.

Blejwas tym sposobem otrzymany zwykle nie jest tak biały, jak przy sposobie Clichy; zawiera on zawsze niewielką ilość siarku ołowiu, pochodzącego z siarki materyi organicznej, który go barwi na szaro.

Używa się w olejném malarstwie. Często mieszają go z pewną ilością siarczanu ołowiu lub węglanu wapna i baryty; ale zafałszowanie to łatwo jest odkryć traktując go słabym kwasem azotnym, który rozpuszcza blejwas i inne węglany, a nie rozpuszcza siarczanu ołowiu. Przepuszczając następnie przez płyn strumień siarkowodoru, w precedzonym płynie łatwo będzie wykryć obecność wapna lub baryty.

## S P I Ź E.

§ 846. Ołów łączy się z większą częścią metalów i tworzy spiże, najważniejsze z nich jednak są połączenia z cyną i antymonem.

Ołów łączy się bezpośrednio z potasem i sodem. Można jeszcze otrzymać te spiże ogrzewając ołów z alkaliami i

węgłem, albo z roztopem czarnym. Spiże te rozkładają wodę.

Spiż z równych części ołowiu i cyny, stanowi lut blacharzy; lut do ołowiu zawiera 2 jego części na 1 cyny.

Konwisarze używają spiżu różnego, wedle przeznaczenia przedmiotu jaki zeń ma być wyrobiony. Najpospolicięj używany, zawiera 12 do 18 na 100 ołowiu.

Podług P. Kupfer, topliwość spiżów utworzonych z dwóch tych metalów dosyć jest zmienna, jak to z następującej tablicy widzieć możemy:

Spiż wzoru	$\text{Sn}_5\text{Pb}$	topi się	w $194^\circ$
—	$\text{Sn}_4\text{Pb}$	—	189
—	$\text{Sn}_3\text{Pb}$	—	186
—	$\text{Sn}_2\text{Pb}$	—	196
—	$\text{Sn Pb}$	—	241
—	$\text{Sn Pb}_3$	—	289

Najtopliwsze więc spiże mają skład zawarty pomiędzy

$\text{Sn}_4\text{Pb}$  i  $\text{Sn}_3\text{Pb}$ ,

w których zatém stosunek metalów jest pomiędzy

69,5 cyny i 30,5 ołowiu,  
 a 63,2 „ 39,8 „

Jeżeli do dwóch metalów poprzedzających, ołowiu i cyny, dodamy trzeciego, bizmutu, otrzymamy spiż topiący się w temperaturze niższej od 100 stopni. Zowie się on *Spiżem Darceta*; robi się z 8 części bizmutu, 5 ołowiu i 3 cyny. Dodając doń nieco rtęci, otrzymujemy produkt, który topi się przy jeszcze niższej temperaturze.

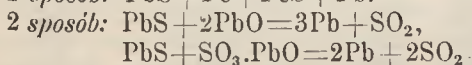
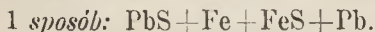
Ołów i antymon mogą tworzyć wielką liczbę spiżów; najważniejszy używa się do wyrobu czcionek drukarskich.— Tworzy on się z 78 do 80 ołowiu na 22 do 20 antymonu.



## DOBYWANIE OŁOWIU.

§ 847. W przyrodzie napotykamy wiele minerałów ołów zawierających; ale dwa tylko posiadają go w takiej ilości, że opłacają koszta roboty; te więc tylko uważać można za istotne rudy tego metalu, a niemi są: węglan i siarek, znany pod nazwą *galeny*. Ołów używany w sztukach otrzymuje się zwykle z galeny. W tym celu użyć można dwóch sposobów: jeden polega na działaniu żelaza na siarek; drugi zwany *metodą przez reakcję*, opiera się na wzajemnym działaniu tlenniku lub siarczanu na siarek.

Działania te objaśnić można następującymi równaniami:



Pierwszy sposób używa się szczególnie przy rudach, których złożo bogate jest w krzemionkę. Rudy te rzeczywiście trudno by się poddawały metodzie przez reakcję, w tym bowiem razie tworzyłyby się krzemiany nie wywierający żadnego na siarek działania. Topienie odbywa się w piecu tyglowym, zakończonym tygłem wystającym w części z pieca. Kanał prowadzący stopiony metal wchodzi do dolnej części tygla i pozwala spuścić produkta ciekłe zebrane w tyglu zewnętrznym. Przez działanie na siebie materyi użytych, tworzy się ołów metaliczny i podsiarki, które poddaje się następnemu przerobieniu.

Jeżeli złożo mało jest krzemionkowe, to wtedy przekłada się metodę przez reakcję. W tym celu, ruda się praży na trzonie rewerberowego pieca w temperaturze ciemnoczerwonej; tworzy się wtedy kwas siarkawy, wydzielający się w postaci gazu, tlennik i siarczan ołowiu, które się z niezmienną galeną miesza. Dla ułatwienia prażenia, robotnik miesza ciągle masę żelaznym drągiem dla odno-

wienia powierzchni. Skoro z pewnych znaków poznaje, że ilość wyprażonej rudy jest dostateczna, wtedy zamyka wszystkie otwory dla przerwania przystępu powietrza i silnie ogień roznieca. Jeżeli siarczan, tlenik i siarek znajdowały się w stosownych ilościach, wtedy ołów tylko się otrzymuje, a wszystka siarka wydziela się pod postacią kwasu siarkawego. Ale ponieważ w praktyce niepodobna osiągnąć tych warunków, przeto, obok ołowiu, otrzymuje się jeszcze półsiarek  $Pb_2S$ . Stanowi on produkt bardzo topliwy, który poddaje się następnie podobnemuż postępowaniu dla wydobywania z niego nowój ilości ołowiu.

§ 848. Ponieważ siarek ołowiu czyli galena, zawiera często pewną ilość srebra, ruda więc w ten sposób się obrabia ażeby można było otrzymać oddzielnie obadwa te metale.

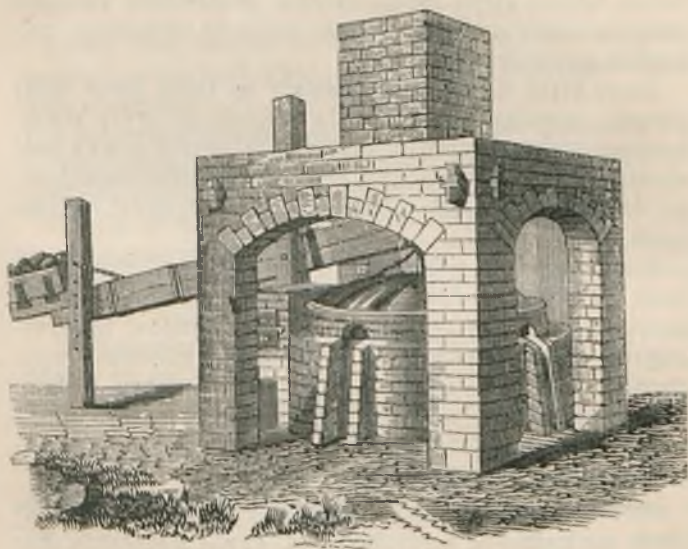
Poddawszy rudę rozmaitym robotom niezbędnym dla otrzymania z niej ołowiu metalicznego, następnie wydziela się przez kupellacyą srebro z tego ostatniego. Robota ta, jak to niżej mówiąc o rozbiornie metalicznych srebrnych spiżów powiemy, polega na tój własności, że ołów utlenia się w powietrzu, kiedy przeciwnie srebro żadnej w tym razie nie ulegając zmianie, nagromadza się coraz bardziej w pozostałej massie i nakoniec samo tylko pozostaje. Kupellacya ta jednak tём się różni od kupellacyi probierczej, że w pierwszój utworzona działaniem powietrza atmosferycznego glejta, zamiast wsiąknięcia w kupellę, wypływa na zewnątrz z pieca w miarę swego powstawania.

Piec kupellacyjny (fig. 194) nie jest niczём inném, jak tylko piecem rewerberowym, którego trzon przedstawia postać czaszki kulistój. Trzon ten, stanowiący kupellę, zrobiony jest z cegieł ogniotrwałych, na które nakłada się warstwami massę opierającą się o ile możności nasiąkaniu i nagryzającemu działaniu glejty; w tym celu używa się marglu, który się silnie ubija. Pokrywa z blachy żelaznej, zawieszona u żórawia, stanowi sklepienie pieca.

Skoro metal stopiony zostanie, wpycha się w piec za po-

mocą dwóch miechów wielka ilość powietrza, które się kieruje na powierzchnię kąpeli, a współcześnie podwyższa się nieco temperaturę; wtedy stopiony ołów przybiera postać

Fig. 194.



wypukłą, to jest. brzegi jego zaokrąglają się i oddzielają od dna kupelli, tak, że pozostaje pusta przestrzeń, w którą zbiera się glejta w miarę swego tworzenia. Ażeby glejta nie pokryła powierzchni stopionego metalu, a zatem nie przerwała zetknięcia z gorącym tlenem, spuszcza się ją ciągle. W tym celu dosyć jest zrobić szczerbę w jednym punkcie pieca aż do poziomu płynnego metalu i pogłębiać tę szczerbę w miarę zmniejszania się masy: wtedy glejta przez tę szczerbę wypływa w osobne miejsce na to przeznaczone. Robota ciągnie się dopóty, dopóki tworzy się glejta, a srebro pozostaje samo pod postacią mniejszej lub większej bryły.

W chwili kiedy robota ukończoną zostaje, występuje

zjawisko nazwane *tęczą* (iris), po której bezpośrednio następuje *błysk*. Zjawisko to pochodzi od nagłego oziębienia, jakiemu ulega srebro pozbawione ołowiu, skoro ciepło wywiązane przez związek chemiczny nagle ustaje. Z drugiej strony, błonka glejty bardzo cienka, przedstawia rozmaite odcienia bańki mydlanej i niknie nakoniec obnażając całkowicie powierzchnię metalu.

Skoro błysk się pojawił, nalewają na trzon pieca wody gorącej, a następnie zimnej dla oddzielenia bryły stwardniałego srebra. Srebro to, zawierające jeszcze pewną ilość ołowiu, około  $\frac{1}{10}$ , znane jest pod nazwą *srebra kupellowego*. Dla otrzymania go w stanie większej czystości, poddaje się go *rafinowaniu*.

Postępowanie to polega na powtórnej kupellacji, która teraz odbywa się w gębczastej kupelli. pochłaniającej płynne tlenki, wynikłe z utlenienia obcych metalów towarzyszących srebru. Spalenie to podnieca się miechem, wpychającym do pieca naraz wielką ilość powietrza. Skoro już na powierzchni nie pojawiają się więcej plamy, otrzymanie srebra za skończone uważać należy; zawiera on bowiem wtedy najwyżej  $\frac{1}{100}$  obcych metalów.

Ołów ubogi, zawierający mniej jak 0,2<sup>st</sup> srebra na kilogram, nie może być korzystnie poddawany kupelacji, kosztą jej bowiem wtedy nie pokrywają się wartością otrzymanego srebra.

Angielski metallurg. Patinson, doszedł sposobu obrabiania bardzo ubożego ołowiu, zawierającego ledwie ślady srebra, a to opierając się na spostrzeżeniu, że jeżeli stopiony ołów srebronośny powolnie stygnie, to naprzód krzepnie czysty ołów, a srebro zbiera się w ostatnich cząstkach krzepnącego metalu. Powtarzając to wielokrotnie, otrzymuje się spisz dosyć bogaty, który się już z korzyścią kupelować daje.

Sposób ten rafinowania przez krystalizację, szczególniejsię stosować daje do ołowiu nie zawierającego cynku antymonu i żelaza. W razie zanieczyszczenia temi metalami,



oczyszcza się go w piecu rewerberowym; obce metale utleniają się wtedy wprzódym nim ołów i odchodzą w zuzlach.

#### CHARAKTERY WYBITNE SOLI OŁOWIU.

§ 849. Sole ołowiu są bezbarwne, jeżeli są obojętne i zawierają kwas bezbarwny; sole zasadowe są żółtawe. Smak mają słodkawy.

Z potażem i sodą dają osad biały wodanu tlenku ołowiu, rozpuszczalnego w nadmiarze odczynnika.

Węgłany alkaliczne dają osad biały węglanu ołowiu.

Siarczany rozpuszczalne z solami ołowiu dają osad biały nierozpuszczalnego siarczanu ołowiu, który niepodobna zmieszać z siarczanem baryty, bo ostatni nie barwi się czarno od siarkowodoru.

Siarkowodor i siarkowodany alkaliczne tworzą osad czarny we wszystkich roztworach soli ołowiu, tak zasadowych, jako i obojętnych lub kwaśnych.

Żelazocyanek potasu daje osad biały.

Kwas chlorowodny lub chlorki rozpuszczalne z roztworem stężonym i gorącym soli ołowianej, dają osad biały chlorku ołowiu, opadający pod postacią krystaliczną za ostudzeniem płynu. Jodki działają w podobny sposób, osad tylko krystaliczny przedstawia się wtedy pod postacią łuszek złotych.

Cynk, żelazo i cyna, strącają ołów z roztworów w postaci metalicznej.

Pod dmuchawką z węglem sole ołowiane dają guzik ołowiu metalicznego ze wszystkimi właściwymi mu przymiotami.

**MIEDŹ.** R=31,75 lub 396,50.

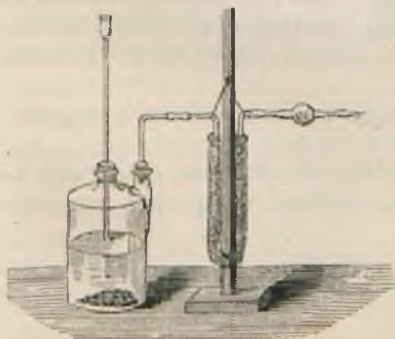
§ 850. Miedź w przyrodzie znajdujemy albo w stanie rodzimym skryształizowaną w sześciąny i ośmiościąny, albo połączoną z siarką, tlenem, arsenem i t. p.

Miedź jest znaną od niepamiętnych czasów; starożytni używali ją na wyrób broni i rozmaitych siecznych narzędzi.

Grecy i Rzymianie nazywali ją *cyprium* od wyspy Cypr poświęconej Wenerze, z kąd metal ten otrzymywali; nazwa ta następnie zmieniła się na *cuprum*, dotąd w łacińskim języku używane.

Miedź handlowa nie jest chemicznie czysta; zawiera ona prawie zawsze ślady żelaza. Dla otrzymania jej w czystym stanie, zanurza się w roztwór soli miedzi dobrze oczyszczonej blaszkę żelazną; miedź na blaszce tej osiada, płyn oddziela się przez zlanie, a następnie traktuje kwasem solnym, który zabiera resztę żelaza; wymywszy ją starannie, suszy się i topi następnie w tyglu z boraksem, do którego dodaje nieco tlenu miedzi; tym sposobem otrzymuje się guzik miedzi metalicznej.

Fig. 195.



Otrzymuje się ją jeszcze w stanie czystym, rozkładając tlenek miedzi wodorem; rozkład (fig. 195) odbywa się w temperaturze niższej od temperatury czerwoności; tym sposobem otrzymuje się miedź w bardzo delikatnym proszku.

Daleko więcej skupioną, pięknej czerwonej barwy, a czasami kryształiczną otrzymuje się z rozkładu chlorku miedzi wodorem w temperaturze czerwonej.

§ 851. Czysta miedź posiada jasną, charakterystyczną, brunatno-czerwonawą barwę. Przez polerowanie nabiera bardzo pięknego blasku; bardzo jest ciągła: daje się płaszczyć na cienkie blaszki i wyciągać w druty bardzo delikatne. Drut miedziany mający 2 milimetry średnicy, znosi ciężar 151 kilogramów bez zerwania. Miedź roztopiona stygnąc powoli, krystalizuje w sześciąny. Gęstość stopionej wynosi 8,85, kutěj zaś i walcowanej 8,95.

Miedź pod działaniem suchego powietrza lub suchego tlenu, przy zwyczajnej temperaturze, żadnej nie ulega zmianie. Jeżeli temperaturę podniesiemy do czerwoności, pokrywa się naprzód warstwą bardzo świetnej czerwono-fioletowej barwy i ostatecznie zmienia się na materję czarną, która jest bezwodnym tlenkiem miedzi. Powietrze wilgotne zmienia miedź w zielonawą materję, złożoną z wodoru i węglanu tlenku miedzi; jest to węglowodan. Takie zjawisko przedstawiają posągi bronzowe w miejscach publicznych na działanie powietrza wystawione.

W zetknięciu z parą amoniakalną, miedź pochłania współcześnie tlen i azot z powietrza i tworzy według P. Peligot, azoton zasadowy miedzi, który podobnie jak odczynnik P. Schweitzera, posiada ciekawą własność rozpuszczania błonnika (cellulozy).

Miedź rozkłada wodę w bardzo wysokięj temperaturze z wydzieleniem wodoru; gotowana ze stężonym kwasem chlorowodornym, trudno się rozpuszcza z wydzieleniem również wodoru; roztwór prędkiej następuje, jeżeli przytęm tlen ma udział. Z kwasem siarczanym na zimno, żadne się nie objawia działanie; na gorąco, wydziela się kwas siarkawy. Kwas azotny, rozcieńczony nawet, na miedź działa: tworzy się tu azotan miedzi, a zarazem wydziela się dwutlenek azotu; jeżeli doświadczenie w powietrzu się odbywa, gaz ten przechodzi w dymy czerwone.

Kwasy organiczne szybko miedź utleniają przy współdziałaniu powietrza atmosferycznego; ciałał tuste, płynne i stałe w tenże sam działają sposób.

TLENEK MIEDZI.  $R=71,50$  lub  $893,0$ .

§ 852. Tlenek miedzi znajduje się gotowy w przyrodzie; napotykamy go pod postacią mass zbitych pięknej czerwonej barwy, albo kryształów ośmiościennych czerwono-rubinowych, jeśli są przezroczyste.

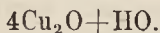
Można go rozmaitemi otrzymać sposobami, które tu kolejnie podamy. Pierwszy sposób polega na ogrzewaniu przy bardzo wysokiej temperaturze w tyglu glinianym, mieszaniny czarnego tlenku miedzi z miedzią metaliczną; mieszaninę układa się w tyglu bardzo cienkimi warstwami; tlenek tworzy się w tym razie pod postacią drobnych łuszek przezroczystych. Jeżeli w tygielku glinianym ogrzewamy do czerwoności chlorek miedzi z węglanem sody, to otrzymujemy masę bezkształtną, która traktowana wodą dla wydzielenia nadmiaru węglanu sody, osadza czerwony krystaliczny proszek tlenku miedzi. Nakoniec, można go otrzymać drogą mokrą, rozpuszczając równe części siarczanu miedzi i cukru owocowego, a do roztworu dodając potażu gryzącego, dopóki utworzony osad całkowicie się nierozpuści; wtedy płyn poddany wrzeniu, osadza wkrótce proszek czerwony krystaliczny, który zbiera się na sączku i przemywa kilkakrotnie przepędzoną wodą. Siarczan miedzi octanem zastąpić można; w tym razie niema potrzeby dodawać do mieszaniny potażu gryzącego.

Tlenek miedzi należycie suchy nie zmienia się w powietrzu w zwyczajnej temperaturze; ogrzewany przechodzi w tlenek miedzi.

Tlenek miedzi w stanie wodnym otrzymać można traktując potażem roztwór chlorku miedzi; opadające kłaczki żółte bardzo szybko pochłaniają tlen z powietrza. Tlenek ten pod wpływem większej części kwasów, rozpada się na miedź i tlenek; rozpuszcza się w amonii dając płyn bez-



barwny, szybko niebieszczejący w zetknięciu z powietrzem. Wzór tego wodanu jest:



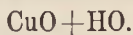
Tlenek miedzi barwi roztopy szkliste na rubinowo; barwa ta pod wpływem ciał utleniających, szybko przechodzi w zieloną.

TLENNIK MIEDZI. R=39,75 lub 496,5.

§ 853. Tlenik miedzi otrzymuje się ogrzewając miedź metaliczną w przystępie powietrza; metal pokrywa się czarną powłoką tleniku; jeżeli ją zdejmujemy i poddamy wypaleniu powtórnemu, otrzymamy tlenik zupełnie czysty. Otrzymują go również rozkładając ciepłem azotan lub octan miedzi; przy użyciu azotanu wydzielają się dymy czerwone; używając octanu, kwas octowy się wydziela: w jednym czy drugim razie, pozostały po wypaleniu osad, ogrzany do ciemnej czerwoności, da zawsze zupełnie czysty tlenik miedzi. Tlenik ten czarny jest jak węgiel; ogrzewany w bardzo wysokości temperaturze, topi się i przybiera odłam krystaliczny. P. Becquerel otrzymał go w stanie krystalicznym ogrzewając do czerwoności mieszaninę 1 części tleniku miedzi z 6 częściami bardzo czystego potażu gryzącego; masa bardzo powolnie studzona i traktowana wodą, osadza kryształy z świetnym metalicznym blaskiem.

Wodan tleniku miedzi otrzymuje się puszcżając kroplami roztwór soli miedzianej w potaż gryzący; osad błękitno-szary który przytém powstaje, szybko się zmienia w powietrzu; ogrzewany w wodzie aż do wrzenia, traci swoją wodę składową i daje bezwodny czarny tlenik. Kwasy łatwo go rozpuszczają barwiąc się niebiesko. Amonia również go rozpuszcza; roztwór przybiera piękną barwę błękitno-fioletową, zwaną *lazurową* według Berzelius'a, zabarwienie pochodzi tylko od rozpuszczenia w amonii po-

dwójnych soli zasadowych, czego chemik ten dowodzi w sposób następujący: Jeżeli nalewamy amonię na czysty tlenik miedzi i szybko zatykamy naczynie zawierające mieszaninę, nie rozpuszcza się w niej ani śladu tlenniku i płyn pozostaje bezbarwnym; ale jeżeli doń dodamy kroplę roztworu jakiegokolwiek soli amoniakalnej, płyn przybiera natychmiast barwę błękitną bardzo mocną. Wodan tlenniku miedzi ma skład



DWUTLENEK MIEDZI.  $R=47,75$  lub  $598,5$ .

§ 854. Związek ten odkryty przez P. Thenard, otrzymuje się traktując wodan tlenniku miedzi nadmiarem wody utlenionój, dopóki błękitna barwa tlenniku nie zmieni się w żółto-zielonawą ciemną; przemywa się go szybko wodą przepędzoną i suszy w próżni nad kwasem siarczanym.

Związek ten jest nietrwały, rozkłada się samowolnie jeżeli jest wilgotny; ciepło i kwasy go niszczą; rzucony narozżarzone węgle rozkłada się z małym wybuchem i daje miedź metaliczną.

§ 855. Jest jeszcze czwarty związek, który otrzymać można ogrzewając do czerwoności mieszaninę saletry z bardzo drobnym proszkiem miedzi; ale związek ten, oznaczony nazwą *kwasy miedzianego*, jest tak nietrwały, że dotąd niepodobna go było zbadać należycie.

WODOREK MIEDZI.  $R=64,50$  lub  $805,5$ .

§ 856. P. Wurtz dowiódł istnienia wodorku miedzi, który w następujący otrzymuje sposób: Roztwór 1 części podfosforonu baryty w wodzie traktuje się kwasem siarczanym;

po oddzieleniu siarczanu baryty, dodaje się do niego  $\text{C}^{87,8}$  siarczanu miedzi wstężonym roztworze. Mięszanina, ogrzana do temperatury nieprzechodzącej 70 stopni, przybiera naprzód odcień zielony i osadza kłaczkę żółtą, przybierając wkrótce barwę brunatną; robota się przerywa, skoro bulki gazowe pojawiać się zaczynają. Osad przemywa się wodą nasyconą kwasem węglanym, zbiera na sączku i suszy pomiędzy arkuszami bibuły.

Woderek miedzi jest proszkiem ciemno-brunatnym, zbliżającym się do kermesu. W powietrzu się rozkłada, jak również w zetknięciu z chlorem i kwasem chlorowodornym.

P. Wurtz za wzór jego podaje



Skład jego odpowiada tlenkowi  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

AZOTEK MIEDZI.  $R=204,5$  lub  $2556,25$ .

§ 857. Azotek ten otrzymuje się przepuszczając strumień suchego amoniaku przez tlennik miedzi utrzymywany w temperaturze 265 stopni; tlennik wtedy zamienia się na azotek przechodząc naprzód w tlenek: wydziela się przy tym woda i azot.

Tym sposobem otrzymany azotek miedzi, rzadko jest czysty; zawiera on zawsze nieco tlenniku, który przez gotowanie z amonią wydzielić można. Azotek ten ma postać brunatnego proszku z odcieniem zielono-oliwkowym, przechodzącym w żółty po utarciu. Ogrzewany w rurce szklanej do temperatury bliskiej czerwoności, rozkłada się z lekkim wybuchem; tworzy się przytém tlenek miedzi i miedź metaliczna; traktowany kwasem chlorowodornym rozkłada się, tworząc chlorek miedzi i chlorowodan amonii.

Skład jego wyraża się wzorem



## S I A R K I M I E D Z I.

§ 858. Siarka z miedzią tworzy dwa związki

Siarek  $\text{Cu}_2\text{S}$ .  $R=79,5$  lub  $993,0$ .

Siarnik  $\text{CuS}$ .  $R=47,75$  lub  $596,5$ ,

odpowiadające tlenkowi i tlennikowi.

Siarek  $\text{Cu}_2\text{S}$  tworzy się topiąc siarkę z opilkami miedzianymi. Metal płonie z żywym rozżarzeniem i tworzy masę czarno-szarawą z blaskiem metalicznym. Siarek ten topi się w temperaturze niższej, niż miedź metaliczna.

Ucierając w moździerzu mieszaninę 1 części siarki z 2 częściami miedzi, pochodzącej z rozkładu tlenniku wodorem w niskiej temperaturze, związek czasami powstaje z takim wywiązaniem ciepła, że masa rozpala się do czerwoności.

W przyrodzie napotykamy niekiedy ten siarek, albo czysty, albo połączony z siarkiem żelaza; tworzy on w tym ostatnim razie rudę znaną pod nazwą *pirytu miedzianego*, *miedzi pstrój* i t. p.

Siarnik miedzi  $\text{CuS}$ , otrzymuje się traktując sól tlenniku miedzi siarkowodorem; osad czarny szybko się przemywa wodą nasyconą siarkowodorem, a następnie suszy. Siarek ten, podłamy działaniu ciepła, rozkłada się na siarkę i siarek  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

## C H L O R K I M I E D Z I.

§ 859. Chlor z miedzią tworzy dwa związki, które podobnie jak siarki, odpowiadają tlenkowi i tlennikowi.

§ 860. *Chlorek miedzi*  $\text{Cu}_2\text{Cl}$  tworzy się przez dodanie do chlorku  $\text{CuCl}$  nieco kwasu chlorowodorowego i zetknięcie

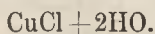


go z miedzią bez przystępu powietrza: za dolaniem wody do kwaśnego płynu otrzymuje się osad ziarnistych białych kryształów czworościennych chlorku  $\text{Cu}_2\text{Cl}$ . Tworzy on się również przez silne ogrzanie chlorku  $\text{CuCl}$ : w tym razie, chlor się wydziela i pozostaje osad brunatny, który jest chlorkiem miedzi  $\text{Cu}_2\text{Cl}$ .

Chlorek ten bardzo mało jest rozpuszczalny w wodzie. Stężony kwas chlorowodorny rozpuszcza go dając płyn brunatny, na który woda działa tworząc biały osad bardzo ciężki; rozpuszcza się w amonii: roztwór bezbarwny wystawiony na powietrzu zabarwia się wkrótce bardzo niebiesko. Własność ta roztworu amoniakalnego, używa się przy rozbiórach eudiometrycznych dla pochłaniania tlenu.

§ 861. *Chlornik miedzi*  $\text{CuCl}$  otrzymuje się rozpuszczając miedź w wodzie królewskiej, lub tlennik w kwasie chlorowodornym; zielony roztwór odparowany osadza kryształy takiejże barwy pod postacią cienkich igiełek.

Skład ich wyraża się wzorem:



Związek ten bardzo jest rozpuszczalny w wysokoku. Podany działaniu ciepła, topi się w swojej wodzie krystalicznej i daje masę brunatną, odzyskującą swoją pierwotną barwę w wilgotném powietrzu. Roztwór wyskokowy daje płomień pięknej zielonej barwy.

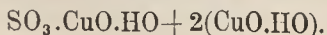
SIARCZAN MIEDZI.  $R=79,75$  lub  $996,87$ .

§ 862. Siarczan miedzi otrzymuje się traktując miedź metaliczną czystą stężonym kwasem siarczanym. Kwas siarkawy się wydziela a siarczan miedzi osiada podczas odczynu pod postacią małych kryształków lekko na zielono zabarwionych. Kryształy te zawierają 1 równoważnik wody. Traktowane wodą, rozpuszczają się, nadając jej piękne błękitne zabarwienie; roztwór nasycony i wrzący przez

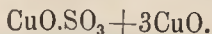
ostudzenie osadza błękitne kryształy, zawierające 5 równoważników wody. Sól ta wietrzeje w powietrzu; ogrzewana, traci swoją wodę krystaliczną i przechodzi w białą solną masę. W wyższej temperaturze, kwas siarczany się wydziela, Siarczan miedzi znany jest w handlu pod nazwiskiem *niebieskiego koperwasu*.

Sól ta w wielkiej ilości używa się w farbiarstwie. Dla tego też w przemyśle otrzymuje się daleko tańszym sposobem. W piecu rewerberowym ogrzewa się do ciemnej czerwoności stara miedź w cienkich blachach, pochodząca ze starych okrętów, a za dojściem do tej temperatury, wszystkie otwory piecowe się zamykają i wrzuca się siarkę. Siarek tym sposobem otrzymany, ogrzewa się do czerwoności w tym samym piecu, pod wpływem ciągu powietrza; tworzy się wtedy siarczan zasadowy miedzi. Blachy ługują się wodą zawierającą nieco kwasu siarczanego dla zabrania siarczanu miedzi przystającego do ich powierzchni i poddają się powtórnej robocie, aż dopóki wszystka miedź w siarczan nie przejdzie. Tenże sam płyn służy również do rozpuszczenia nowej ilości siarczanu, a skoro dostatecznie się stęży, poddaje się odparowaniu; przez ostudzenie, osiadają zeń piękne kryształy obojętnego siarczanu miedzi.

Siarczan miedzi obojętny traktowany na ciepło pewną ilością wodanu tlenku miedzi, daje osad zielony, który jest siarczanem zasadowym miedzi. Sól ta ma za wzór

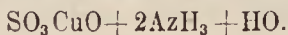


Znany również siarczan trójzasadowy, którego wzór jest



Siarczan miedzi tworzy z potażem, amonią i niektórymi innymi tlenkami metalicznymi, sole podwójne krystaliczne.

Siarczan miedzi rozpuszczony na gorąco w amonii, osadza stygnąc kryształy ciemno-błękitne, których skład wyraża się wzorem



Siarczan miedzi z siarczanami alkalicznymi tworzy sole podwójne łatwo krystalizujące.

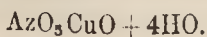
Siarczan miedzi rozkłada się stosem i osadza miedź pod postacią małych kryształów, które tém bardziej są wykończone, im osad powolniej się tworzył. Na tém to powolnem strącaniu metalu opiera się galwanoplastyka. P. Despretz w świeżej pracy przedsięwziętej dla okazania, że metale są pierwiastkami, przekonał się, że działając na roztwór siarczanu miedzi prądem rozmaitego natężenia, otrzymujemy kolejne osady, które w rozmaitym okresie strącenia przedstawiają najzupełniejsze podobieństwo, a ztąd wyprowadza wniosek, że miedź nie należy uważać za ciało złożone i podobne do niektórych produktów, które zachowywaniem się swoim zbliżają się bardzo do pierwiastków, jakkolwiek rozbiór wykazuje, że składają się z kilku elementów. P. Despretz i przy innych metalach doszedł do podobnychże wniosków, a mianowicie pracując nad ołowiem, cynkiem, platyną, przekonał się, że metale te podobnie najmniejszej nie ulegają zmianie pod wpływem najwyższych temperatur, jakie możemy otrzymać przy obecnym stanie nauki, co zresztą zgadza się zupełnie z doświadczeniem codziennem.

AZOTAN MIEDZI.  $R=93,75$  lub  $1171,87$ .

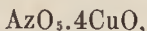
§ 863. Najprostszy sposób otrzymania azotanu miedzi, polega na traktowaniu metalu tego kwasem azotnym. Tym sposobem otrzymuje się płyn niebieski, który po odparowaniu osadza piękne kryształy, w których ilość wody zmienia się od 3 do 6 równoważników, wedle temperatury, przy której powstały.

Azotan miedzi używa się do otrzymania tlenku miedzi; widzieliśmy w § 853, że poddając sól tę wypaleniu w ciemnej czerwoności, otrzymujemy czarny osad tlenku.

Skład jego wyraża się wzorem:

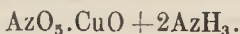


Znany azotan miedzi czterozasadowy



który się tworzy poddając sól obojętną temperaturze nie mogącej rozłożyć całkowicie téj soli.

Przepuszczając strumień amoniaku przez stężony roztwór azotanu miedzi, otrzymujemy piękne kryształy lazurowe, które, według P. Kane mają skład:



#### WĘGLAN MIEDZI.

§ 864 W przyrodzie znajdujemy w Chessy, blisko Lyonu, węglowodan miedzi, którego skład wyraża się wzorem:



Węglan ten jest pięknej ciemno-błękitnej barwy; sproszkowany, daje kolor niebieski znany pod nazwą *błękitu mineralnego*, *błękitu skalnego* lub *naturalnych popiołów błękitnych*. Używa się go w ogóle do niebieszczenia papieru.

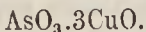
Związek  $\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 + \text{CuO} \cdot \text{HO}$  otrzymuje się traktując w mierném cieple sól miedzi węglanem alkalicznym; wydziela się wtedy kwas węglany i opadają małe kryształki zielone, które przemywa się wrzącą wodą i suszy. W przyrodzie istnieje podobnego składu węglowodan. Znany on jest pod nazwą *malachitu*, i przedstawia się czasami pod postacią zielonych rombów słupów. Malachit ten znajduje się zwykle pod postacią mass zbitych, przedstawiających czasami znaczną objętość; w tym razie używa się go na wyrób zbytkowych ozdobnych przedmiotów, które są wielkiej ceny, jeżeli znaczne mają wymiary; malachit daje się polerować bardzo pięknie.



## ARSENION MIEDZI.

§ 865. Arsenion miedzi otrzymuje się ogrzewając mieszaninę węglanu miedzi, wody i kwasu arsenawego; pływ osadza sól zielono-żółtawą, zawierającą nadmiar kwasu. Otrzymuje się ją bezpośrednio przygotowując roztwór z 3 części węglanu sody i 1 części kwasu arsenawego w 14 częściach wody; roztwór ten powoli dolewa się do roztworu 3 części siarczanu miedzi w 40 częściach wody. Otrzymuje się piękny osad zielony, którego barwa tém jest mocniejsza, im więcej zasady zawiera. Przemywa go się wodą gorącą, a po ocieknięciu, suszy w słabém cieple. Używa się w malarstwie wodném i olejnym.

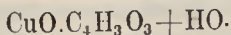
Skład jego wyraża się wzorem:



Działając kwasem arsenawym na octan dwuzasadowy miedzi, otrzymujemy sól podwójną pięknej zielonej barwy, znaną pod nazwą *zieleni Schwejnfurckiej*.

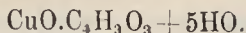
## OCTANY MIEDZI.

§ 866. Octan obojętny miedzi otrzymuje się rozpuszczając wodan tlenniku miedzi w kwasie octowym, plyn odparowany do krystalizacyi, osadza kryształy ciemno-zielone w powietrzu wietrzejące; wzór tych kryształów jest



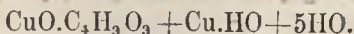
Rozpuszczają się one w 5 częściach wody wrzącej, w wyskoku są bardzo mało rozpuszczalne. Według Woehlera, sól ta w mierném cieple rozpuszczona aż do nasycenia w wodzie lekko zaostrożonej kwasem octowym i w zimném zosta-

wione miejscu, krystalizuje w wielkie niebieskie romboedry, których wzór jest:

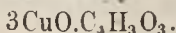


Octan miedzi ogrzewany w przystępie powietrza, płonie pięknym zielonym płomieniem.

Według Chaptala. na południu Francyi, otrzymują octan miedzi dwuzasadowy, powszechniej znany pod nazwą *grynszpanu*, poddając utleniającemu działaniu powietrza blachy miedziane zmoczone octem, albo lepiej winnemi fermentującymi wytlókami. W tym ostatnim razie, miedź i wytlóki układają przemiennymi warstwami w garnkach glinianych; po trzech tygodniach robota dostatecznie już postąpiła; wyjmują więc blachy i poddają je utleniającemu działaniu powietrza maczając je od czasu do czasu. Tym sposobem otrzymuje się materya niebieskawo-zielona, która jest owym grynszpanem. Wzór jego

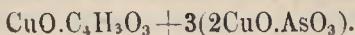


Traktując tę zielen miedzianą wodą i poddając dobrowolnemu parowaniu plyn ztąd wynikły, kryształujący na ścianach naczyń, mają wzór



Woda zatrzymuje w roztworze mieszaninę obojętnego octanu i octanu półoro-zasadowego.

W handlu napotykamy sól podwójną, utworzoną z arsenionu i octanu miedzi. Sól ta ma barwę zieloną dosyć świątną; używa się w malarstwie. Otrzymuje się ogrzewając zielen miedzianą w kotle miedzianym, tak, aby utworzyć klarowny syrop; precedziwszy go przez sito dla oddzielenia obcych materyi, dolewa się go powoli do wrzącego roztworu z 8 do 9 części kwasu arsenawego w 100 częściach wody. Wrzenie podtrzymuje się dopóty, dopóki plyn nie zostanie bezbarwnym i klarownym. Utworzony osad zielony przemywa się, następnie ostrożnie suszy. Skład soli tej wyraża się wzorem:



## S P I Ź E.

§ 867. Miedź z niektórymi metalami tworzy spiże niezmiernie ważne w sztukach i gospodarstwie domowém. Najciekawsze są związki jej z cynkiem i cyną i dla tego tu nieco obszerniej o ich otrzymywaniu i zastosowaniu powiemy.

## SPIŻE MIEDZI I CYNKU.

§ 868. Cynk łączy się łatwo z miedzią w wielu stosunkach i tworzy spiże znane w sztukach pod nazwą *mosiądzu*. Najpospolitszy zawiera  $\frac{2}{3}$  miedzi i  $\frac{1}{3}$  cynku. Otrzymuje się go przez stopienie mieszaniny miedzi ześrótowanej z cynkiem na drobne kawałeczki połamanym. W tygłe gliniane kładzie się 2 części miedzi i 1 część cynku; tygłe ustawiają się obok siebie w piecu stosownie urządzonym do regulowania dowolnego temperatury. Skoro mieszanina stopi się zupełnie, spiż wylewa się w formy. Mosiądz tym sposobem otrzymany, nie daje się zawsze i wszędzie używać, albowiem jeżeli zawiera w sobie tylko miedź i cynk, zapycha pilnik i z trudnością na tokarni obrabiać się daje. Obrobienie jego daleko jest łatwiejsze, jeżeli się doń dodaje niewielka ilość ołowiu i cyny. Przygotowują jeszcze i inne spiże, znane pod nazwą *similaru*, *tombaku* i t. p. w które wchodzi mniej lub więcej miedzi. Spiże te mają bardzo piękną barwę, przypominającą złoto.

Spiż braci Keller, z którego odlano posągi stojące w Wersalskim parku, przedstawia skład następujący:

Miedzi . . . . .	91.
Cynku . . . . .	6.
Cyny . . . . .	2.
Ołowiu . . . . .	1.
	<hr/>
	100.

Mieszanina z 16 części miedzi, 1 części cynku i 7 części platyny, daje mosiądz używany z korzyścią na ozdoby, dla swego wielkiego do złota podobieństwa. Spiż ten bardzo jest kowalny; kwas azotny nie działa nań w zwyczajnej temperaturze.

Spiże miedzi i cynku jako zawierające metal lotny, podane wyższej temperaturze, bardzo się zmieniają.

#### SPIŻE MIEDZI I CYNY.

§ 869. Spiże miedzi i cyny bardzo są liczne; różnią się one bardzo od siebie pozorem i własnościami fizycznymi. Starożytni przed odkryciem stali używali ich na wyrób broni.

Mieszanina dwóch tych metalów bardzo trudno następuje, jakkolwiek cyna nie jest tak lotna jak cynk, ale gęstość jej jednak i punkt topliwości bardzo się różni od gęstości i topliwości miedzi; ztąd więc wynika, że dwa te metale wielką mają do rozdzielenia się dążność. W rzeczy samej, jeżeli mieszaninę tę pozostawimy powolnemu stygnięciu, to największa część cyny wydziela się, o czém łatwo przekonać się można łamiąc grzyb, który się tworzy przy odlewie dział: grzyb ten przedstawia odłam bielszy, a w nim spostrzegamy cynę. Grzyby te rzeczywiście zawierają 20 do 22 procentów cyny, kiedy spiż normalny 10 jej tylko zawiera.

Z tego to powodu przy odlewie armat, lufa znacznie dłuższą się odlewa. Przedłużenie to ma na celu nie tylko wywarcie większego ciśnienia hydrostatycznego, ale i wynagrodzenie skurczenia, jakiemu metal ulega przez ostygnięcie i stratę materji rozdzielających się dla powyższej wzmiankowanej przyczyny.

Spiże miedzi i cyny są znane pod nazwą *bronzu*, *spiżu na dzwony*, *spiżu na działa*, *na zwierciadła do teleskopów* i t. p. Skład tych spiżów wskazuje następująca tablica:



	Miedzi.	Cyny.	Cynku.
Bronz działowy . . . . .	90	10	„
Spiż na dzwony . . . . .	78,00	22,00	„
Spiż na cymbały i tamtamy .	80,00	20,00	„
Spiż na zwierciadła do teles- kopów . . . . .	67,00	33,00	„
Bronz na medale . . . . .	95,00	5,00	kilka tysięcy- cznych.

Spiż używany obecnie we Francyi na wyrób monety zdawkowej zawiera:

Miedzi . . . . .	95
Cyny . . . . .	4
Cynku . . . . .	1
	<hr/>
	100.

Spiże te przedstawiają dosyć ciekawą własność, właśnie odwrotną stali. W rzeczy samej, są one twarde i kruche jeśli będą powolnie ostudzone; przeciwnie, ostudzone szybko przez zanurzenie w zimnej wodzie, stają się bardzo kowalnymi. Widzimy więc, że tu wpływ hartu jest całkowicie odwrotny wpływowi hartu w stali. Na tej to opierając się własności, odkrytej przez P. d'Arceta, robią teraz tamtamy zupełnie podobne do otrzymywanych z Chin i Indyi.

## DOBYWANIE MIEDZI.

§ 870. Miedź w przyrodzie napotyka się :

- 1) W stanie rodzimym;
- 2) W stanie tlenku;
- 3) W stanie węglanu tleniku miedzi;
- 4) W stanie prostego siarku;
- 5) W stanie pirytów, złożonych z siarku miedzi i siarku żelaza, zawierających prócz tego czasami siarek ołowiu, antymonu i srebra.

Miedź rodzima jest zbyt rzadka, aby można myśleć o jej eksploatacyi.

Tlenek i węglan, stanowiące w niektórych miejscowościach znaczne pokłady, mianowicie w Peru, w Chili, w górach Uralskich, przedstawiają drogocenną rudę, której obrabianie metalurgiczne bardzo jest proste. W rzeczy samej dosyć jest je stopić w piecach stosownych z węglem, a otrzyma się miedź surowa, którą łatwo się uwalnia od obcych przymieszek przez rafinowanie.

Obrabianie prostego siarku żadnej również nie przedstawia trudności; dosyć go tylko poddać prażeniu, którego celem jest przemiana siarki w kwas siarkawy i zamienienie siarku w tlenek. Redukując ten ostatni węglem pod wpływem wysokięj temperatury, jak w poprzedzającym razie, z łatwością metal się wydziela.

Piryty miedziane wymagają daleko więcj złożonego postępowania. Celem roboty jest wyłączenie kolejnie siarki i żelaza i otrzymanie miedzi czystęj. W tym razie kierować się należy następującemi uwagami. Powinowactwo miedzi do siarki jest więkšie, niż żelaza, ale z drugięj strony, powinowactwo żelaza do tlenu jest więkšie niż do miedzi, mianowicie w obec materji krzemionkowych. Jeżeli więc piryt prażymy, to trzy jego elementa: miedź, żelazo i siarka, łączą się w części z tlenem powietrza; otrzymujemy więc kwas siarkawy wydzielający się w stanie gazowym, oraz tlenki żelaza i miedzi. Jeżeli do wyprażonego produktu dodajemy materji krzemionkowych i mieszaninę tę poddajemy działaniu bardzo wysokięj temperatury, to utworzony tlenek miedzi działając na część nierozłożonego siarku żelaza, przejdzie w siarek miedzi tworząc odpowiednią ilość tlenku żelaza, który podobnie jak tlenek przez prażenie powstały, połączy się z krzemionką. Tym sposobem tworzy się zuzel, zawierający najwiękšą część żelaza z pirytu, a wespółczśnie siarek zawierający prawie wszystką miedź i daleko mniejsze ilości siarki i żelaza. Produkt ten zowią *mattą* miedzianą.

Matta ta stanowi istotną rudę bogatszą w miedź, niż ruda pierwotna; praży się ją, następnie topi z zuzlem bogatym w krzemionkę: tym sposobem otrzymuje się nowy zuzel zawierający część żelaza z pierwszej matty i drugą matę miedzianą bogatszą w miedź od pierwszej. To prażenie i topienie powtarza się kilkakrotnie, dopóki ostatecznie nie otrzyma się miedzi nieczystej, zwanéj *czarną miedzią*.

Miedź ta, zawierająca około 94 do 95 procentów miedzi, poddaje się rafinowaniu w małym piecu, składającym się z półkulistego tygla, którego ściany wewnętrzne wylepione są mieszaniną gliny z węglem. Skoro miedź czarna roztopioną całkowicie zostanie, puszcza się na jój powierzchnię strumień powietrza za pomocą miecha, a zuzle podczas roboty spływają przez dziób tygla. Wydziela się przytém kwas siarkawy, któremu czasami towarzyszą białe dymy tlenku antymonu: pierwsze zuzle mają zielonawą barwę pochodzącą od żelaza; następne zabarwione są ciemnoczerwono i obfitują w tlenek miedzi. Skoro robotnik widzi, że rafinowanie jest skończone, wtedy wstrzymuje miechy, skrapia wodą powierzchnię metalu, a następnie drągiem żelaznym ściąga zuzel pływający z wierzchu. Skoro powierzchnia całkowicie jest czystą, skrapia ją niewielką ilością wody, krążek miedziany zakrzepnięty zdejmuje i kilkakrotnie toż samo powtarza, dopóki nie wybierze wszystkiego metalu. Tym sposobem otrzymują się krążki pęcherzykowate, bardzo świetnej czerwono-fioletowej barwy, znane w handlu pod nazwą *miedzi rozetowej*.

Miedź ta, zawierająca w roztworze tlenek, bardzo mało jest kowalna i w tym względzie zachowuje się jak metale napojone swym tlenkiem. Dla przywrócenia jój kowalności i przygotowania do potrzeb, potrzeba ją poddać nowéj robotce, wymagającéj właściwej umiejętności robotnika. Robota ta odbywa się w specjalnych warsztatach. Miedź rozetowa topi się w małym piecu, a skoro metal stał się płynnym, przykrywa się go drobnymi węglami; tym sposobem tlenek redukuje się stopniowo, a metal kowalność swoją odzyskuje. Czasami miedź roztopiona miesza się

dragami ze świeżego drzewa; materya organiczna zwęglając się, wydziela gazy węglowodorne, które przechodząc przez masę metalu, redukują tlenek miedzi, a współcześnie mieszą ją z sobą doskonale wszystkie części roztopionej masy. Potrzeba tę robotę z wielką wykonywać ostrożnością, inaczey metal łatwo nawęglić się może i stać kruchym. Dla schwycenia stosownej chwili, w której robota ukończoną być powinna, robotnik zanurza pręt żelazny w metalu, bierze próbkę i poddaje ją kuciu. Skoro metal przedstawia pożądane własności, robota się wstrzymuje. Metal wtedy wylewa się w formy i przybiera postać żadaną w handlu.

Jeżeli ruda miedzi zawiera srebro, wtedy miedź czarna zawiera wszystko srebro, które wydobyć można za pomocą bardzo prostej roboty, zwaney *likwacyą*. Sposób ten polega na połączeniu srebronośnej miedzi ze stosowną ilością ołowiu i szybkim ostudzeniu spiżu pod postacią krążka; tym sposobem metale są ściśle zmięszane. Jeżeli teraz spiż stały stopniowo ogrzewać, albo stopiony powolnie studzić będziemy, metale się rozdzielają, ołów odlać się daje i unosi z sobą wszystko srebro, a pozostaje skielec miedzi, który się skuwa i poddaje rafinowaniu. Ołów zaś poddaje się kupellacyi dla wydzielenia z niego srebra.

#### CHARAKTERY WYBITNE SOLI MIEDZI.

§ 871. Roztwory soli tlenku miedzi są niebieskie, tlenku bezbarwne i przechodzą w niebieskie przez wystawienie na działanie powietrza; z odczynnikami zachowują się jak następuje:

Z solami tlenku, potaż i soda dają żółto-pomarańczowy osad; z solami tlenku osad przedstawia barwę niebieskoszara przechodzącą w brunatną za zawrzeniem płynu. Jeżeli roztwór potażu bardzo jest zgęszczony, to osad niebieski rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika i daje roztwór niebieski.



Z solami tlenku amonia daje osad żółto-pomarańczowy, rozpuszczający się w nadmiarze odczynnika i tworzący roztwór bezbarwny szybko niebieszczejący w powietrzu. W solach tlenniku aonia daje osad rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika i dający roztwór bardzo świetnej niebiesko-fioletowej barwy.

W solach tlenku czy tlenniku, siarkowodor i siarkowodany dają osady zar ne nierozpuszczalne w nadmiarze odczynnika.

W solach tlennku, żelazocyjanek potasu żółty, daje osad brunatno-kasztanowy bardzo charakterystyczny.

Jeżeli osad powstaje w bardzo rozcieńczonych płynach, to przybiera odcień purpurowy. Przy pomocy tego odczynnika, można odkryć obecność bardzo małych ilości miedzi w jej bardzo nawet rozcieńczonych roztworach.

Zelazo i cynk strącają miedź w stanie metalicznym z roztworu tlennikowej soli.

Pod dmuchawką sole miedzi dają w płomieniu wewnętrznym z węglanem sody i węglem, guziki metaliczne. Z boraksem dają perłę zieloną w płomieniu zewnętrznym, a czerwona w płomieniu wewnętrznym.

## **RTEĆ.** R=108 lub 1250,0.

§ 872. Rteć w przyrodzie znajduje się w stanie wolnym; czasami trafia się jako chlorek, najpospoliciój jednak jako siarek, znany u mineralogów pod nazwą *cynobru*.

W handlu rteć jest prawie czystą; zawiera tylko pewne obce metale, od których się ją oddziela albo przez parowanie, albo przez ogrzewanie z słabym kwasem azotnym.

Parowanie odbywa się w sposób następujący: Jeżeli chodzi o przekroplenie nlewiekiej ilości rteci, wlewa się ją do małej kolbki szklannej, do której przywiązuje się kiszka płócienna (fig. 196), zanurzająca się w misce z wodą; metal stosownie ogrzany ułatwia się i całkowicie skrapla na

na dnie miski. Jeżeli chcemy przeciwnie przekroplić cokolwiek większe ilości rtęci, bierze się jedną z butli używanych do przewożenia rtęci; do otworu téj butli przyśru-

Fig. 196.



bowywa się zakrzywiona lufa karabinowa; w drugim końcu lufy obwija się na nią w kilkoro płótno stanowiące tym sposobem niejako rurę zanurzoną w misę z wodą. Napelniwszy butlę rtęcią do połowy, ogrzewa się ją aż do wrzenia rtęci; a na płótno puszcza strumień zimnej wody dla lepszego skroplenia pary rtęciowej. Parowanie odbywa się zawsze zwykle z podskokami, skąd wynika, że część metalu może być wrzuconą do odbieralnika; dla tego też rtęć przekroplona nie jest jeszcze chemicznie czystą: z drugiej strony, ślady metalów rtęć zanieczyszczających, mogą być uniesione przy parowaniu; drugi więc powód zanieczyszczenia dołącza się do pierwszego. Chcąc więc otrzymać rtęć czystą, potrzeba użyć innego dosyć prostego sposobu, polegającego na traktowaniu rtęci kwasem azotnym.

W tym celu ogrzewa się metal z kwasem do 50 lub 60 stopni, miészając go nieustannie, aby wszystkie jego cząstki zetknęły się z kwasem; wkrótce tworzy się skorupa kryształiczna pokrywająca powierzchnię rtęci. Kryształy te, składające się głównie z azotanu rtęci, zawierają nadto

sole utworzone przez obce metale; dosyć więc jest dla oczyszczenia rtęci, oddzielić ją od skorupy krystalicznej i kilkakrotnie przemyć wodą. Jeżeli po takim przerobieniu, rtęć nie jest dostatecznie czystą, można je tyle razy powtórzyć, ile się podoba.

Kwas chlorowodny, chlornik rtęci i chlornik żelaza, toż samo działanie co kwas azotny wywierają.

Jeżeli rtęć zanieczyszczona jest tylko niewielką ilością tlenu, to dosyć jest skłucić ją tylko kilkakrotnie z kwasem siarczanym i tym sposobem jak najdokładniej rozdzielić. Po kilku dniach zlewa się kwas a rtęć przemywa wielką ilością wody.

§ 873. W czystym stanie, rtęć jest metalem płynnym w temperaturze zwyczajnej; przy  $-40$  stopniach krzepnie w białą masę podobną do srebra; bardzo jest kowalny i może się płaszczyć pod młotem jak ołów; odłam jego jest krystaliczny; kryształy mają postać ośmiościanów foremnych. Metal ten bardzo dobrze przewodzi ciepło i elektryczność.

Rtęć jest bardzo rozszerzalna; pomiędzy  $0$  a  $100$  stopniami rozszerzalność jej jest wyraźnie stosunkowa do ilości pochłoniętego ciepła.

Według P. Regnault, gęstość rtęci przy temperaturze  $0$  stopni, wynosi  $13,59$ ; stała ma gęstość  $14,4$ ; wrze w  $350$  stopniach, a gęstość pary wynosi  $6,976$ . Chociaż punkt wrzenia rtęci bardzo jest wysoki, wszelako daje ona parę przy daleko niższych temperaturach. W rzeczy samej, jeżeli nalejemy rtęci do flaszki utrzymywanej w temperaturze  $20$  do  $25$  stopni, a w szyjce powiesimy blaszkę złotą, to blaszka ta pokrywa się warstwą ortęci; przy temperaturze  $0$  stopni, prężność jest daleko mniejsza i blaszka złota pokrywa się również warstwą ortęci, ale tylko w niższej swjej części, bardzo powierzchni rtęci bliskiej. Para więc rtęci nie zdaje się ulegać prawu rozpraszalności gazów. To ciekawe zauważanie granicy atmosfery rtęciowej przy niskich temperaturach, winniśmy P. Faraday. Ogrzewając mięsza

nię rtęci z wodą do zawrzenia, spostrzegamy, że wydzielająca się para wodna unosi dosyć znaczną ilość rtęci.

Ucierając małą ilość rtęci na spodku porcelanowym rozdzielamy ją na mnóstwo małych kulek; ale jeżeli rtęć zawiera tylko ślady obcych metalów, to wtedy kulki te wyciągają się, przybierają postać łez i wtedy mówimy, że rtęć *tworzy ogonki*.

Rtęć połączona z  $\frac{1}{4000}$  ołowiu przybiera w rurkach powierzchni płaską i może być używana do dzielenia takich rurek na części równej objętości.

Ucierana z niektórymi metalicznymi roztworami, rtęć dzieli się na niezliczoną liczbę małych kulek, które bardzo trudno łączą się z sobą.

Zmieszana z tłuszczami, przybiera szarą barwę i zamienia się ostatecznie na czarną materię, którą niektórzy chemicy uważają za tlenek, a która zdaje się być tylko rtęcią rozdrobnioną.

Tlen przy zwyczajnej temperaturze po pewnym przeciągu czasu, działa na rtęć i zmienia ją w tlenek; przy temperaturze wrzenia zamiana ta daleko szybciej się odbywa i wtedy rtęć w tlenek czerwony przechodzi. Chlor działa na rtęć podobnież na zimno; zmiana prędsza jest w temperaturze wrzenia: rtęć płonie wtedy rzeczywistym płomieniem. Kwas chlorowodny stężony i siarczany rozcieńczony, nie działają na rtęć wyraźnie; kwas siarczany stężony, na gorąco, rozkłada się na kwas siarkawy, a współcześnie tworzy się siarczan rtęci. Korzystaliśmy z tego odczynu w § 166 dla otrzymania kwasu siarkawego. Kwas azotny rozpuszcza rtęć nawet na zimno. Rtęć łączy się z wielu metalami i tworzy ortęci.

#### TLENEK RTĘCI. $R=208$ lub $2600,0$

§ 874. Tlenek ten otrzymuje się puszczać kroplami do potażu gryzącego świeżo otrzymany roztwór azotanu tlen-



ku rtęci, dopóki płyn po wierzchu pływający, nie będzie kwaśnego przedstawiał odczynu; tworzy się wtedy osad czarno-zielonawy, który się letnią wodą przemywa i lekkim ciepłem suszy. Otrzymuje się go jeszcze zastępując potaż gryzący roztworem 1 części amonii i 12 części wyskoku. Tlenek otrzymany obydwoma temi sposobami jest czysty; otrzymany tylko przez potaż jest czarno-zielonawy, a drugi czarnej bardzo czystej barwy.

Tlenek ten bardzo jest nietrwały i można go tylko przechowywać w ciemności; wystawiony na promieniowanie słoneczne lub na temperaturę 100 stopni, rozkłada się szybko na tlenek rtęci i rtęć metaliczną. Rozkłada się nawet powolnie w zwyczajnym świetle i przy zwyczajnej temperaturze. Ślad jego wyraża się wzorem:



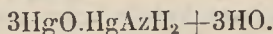
TLENNIK RTĘCI. R=108 lub 1350,0.

§ 875. Otrzymuje się poddając rtęć w wysokięj temperaturze działaniu powietrza atmosferycznego, jakieśmy się o tém przekonali mówiąc o doświadczeniu Lavoisier'a nad składem powietrza atmosferycznego (§ 77). Postępowanie to daje bardzo czysty tlenek rtęci; ale tylko w bardzo małej ilości. Lepiej jest więc go otrzymać rozkładając azotan tlenku rtęci w niewielkim cieple, w tygielku glinianym, dopóki azotowe pary wydzielać się nie przestaną.— Można go jeszcze otrzymać rozkładając nadmiarem potażu lub sody roztwór azotanu lub chlorku rtęci. Przygotowany działaniem bezpośrednim powietrza, ma on postać tłuczonej cegły. Otrzymany przez rozkład azotanu, jest proszkiem czerwonym; strącony, jest żółto-pomarańczowy. W jednym czy drugim przypadku jest bezwodny; różni się jednak niektórymi własnościami. W rzeczy samej, tlenek żółty otrzymany przez strącenie, łatwiej zmienia się pod

wpływem chloru; kwas szczawiowy rozpuszcza go natychmiast, nawet na zimno, kiedy tlenek czerwony rozpuszcza się tylko z wielką trudnością na gorąco. Traktowany roztworem wysokowym chlorku rtęci, zamienia się na tlenochlorek czarny za lekkim ogrzaniem; tlenek czerwony w tym razie nie zmienia się wcale.

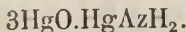
Ogrzewany w zetknięciu z powietrzem, tlenek rtęci rozkłada się na tlen i rtęć metaliczną.

Tlenek rtęci łączy się z amoniakiem; związek ztąd powstały gra rolę zasady dosyć silnej, mogącej łączyć się z kwasami i zobojętniać je całkowicie. Dla związku tego przyjmują wzór:



Jest to woda zasady mogącej nasycać równoważnik kwasu i tworzyć sole krystaliczne.

Związek ten otrzymuje się traktując czy tlenek czerwony, czy tlenek żółty rtęci zagęszczonym roztworem amonii; tworzy się wtedy proszek żółty, który się szybko przemienia i suszy nad kwasem siarczanym. Umieszczony w próżni obok miseczki zawierającej kwas siarczany, traci 2 równoważniki wody i staje się brunatny; ogrzany od 100 do 130 stopni, traci trzeci jęj równoważnik i wtedy ma wzór



Z chlorem i jodem również tworzyć może związki dokładnie oznaczone.

Podamy tu wzory najwajniejszych związków tęj zasady.

Zasada bezwodna . . .  $3\text{HgO.HgAzH}_2,$

Zasada wodna . . .  $3\text{HgO.HgAzH}_2 + 3\text{HO},$

Siarczan . . . .  $(3\text{HgO.HgAzH}_2)\text{SO}_3,$

Węglan suchy . . .  $(3\text{HgO.HgAzH}_2).\text{CO}_2,$

Węglan wodny . .  $(3\text{HgO.HgAzH}_2).\text{CO}_2 + \text{HO},$

Szczawian . . . .  $(3\text{HgO.HgAzH}_2).\text{C}_2\text{O}_3,$

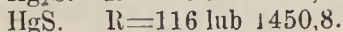
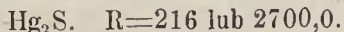
Azotan . . . . .  $(3\text{HgO.HgAzH}_2).\text{AzO}_3 + \text{HO}.$

Skład tlenku rtęci wyraża się wzorem



## ZWIĄZKI RTĘCI Z SIARKĄ.

§ 876. Siarka z rtęcią tworzy dwa związki odpowiadające tlenkom dopiero opisanym, a które można odwzorować, jak następuje:



§ 877. Pierwszy związek,  $\text{Hg}_2\text{S}$ , odpowiadający tlenkowi  $\text{Hg}_2\text{O}$ , otrzymuje się wpuszczając po kropli kwas siarkowodorny do roztworu soli tlenku rtęci; osad czarny tworzący się, przemywa się zimną wodą i suszy w zwyczajnej temperaturze nad kwasem siarczanym.

Siarek ten, poddany działaniu lekkiego ciepła, rozkłada się podobnie jak tlenek, na siarek  $\text{HgS}$ . i rtęć metaliczną.

§ 848. Drugi związek, odpowiadający tlennikowi  $\text{HgO}$ , i zwany *siarkiem rtęci*, otrzymuje się przepuszczając do nasycenia strumień siarkowodoru przez sól tlenniku rtęci; tworzy się tu naprzód osad biały, który jest tylko związkiem soli na którą działamy, z utworzonym siarkiem, osad ten niebawem sam się rozkłada i ostatecznie otrzymujemy siarek czarny. Siarek ten jest proszkiem czarnym; poddany działaniu kwasu azotnego, rozkłada się na azotan rtęci, a siarka opada. Ogrzewany w kolbie, przestala się bez najmniejszej zmiany i produkt otrzymany przedstawia masę włóknistą, krystaliczną, mocnej fioletowej barwy, znaną pod nazwiskiem *cynobru*. Można go jeszcze otrzymać topiąc 1 część siarki i dodając 6 części rtęci; mieszaninę ciągle się miesza, a związek wkrótce z wydzieleniem ciepła i światła następuje. Masę miało się proszkować i poddaje umiarkowanemu ciepłu dla ulotnienia nadmiaru siarki, po czém przestala się ją w kolbie szklanej. Im większa ilość siarku użytą jest do przestalenia, tém więcej barwa cyno-

bru zbliża się do czerwonej, a zatem więcéj jest poszukiwana.

Cynober gotowy znajduje się w przyrodzie; znajdujemy go pod postacią mass zbitych ciemno-czerwono-fioletowych.

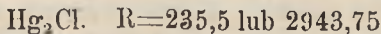
W sztukach, drogą wodną otrzymują siark rtęci znany pod nazwą *wermilionu*. W tym celu, bierze się 300 części czystej rtęci, 114 części siarki i roztwór 75 części potażu gryzącego w 450 częściach wody; uciera się około trzech godzin, a czasami dłużej rtęć z siarką; następnie na utworzoną czarną massę, nalewa się roztworu potażu i podnosi temperaturę do 45 stopni, ciągle mieszając. Po upływie pewnego czasu, materya zaczyna się barwić czerwono-brunatno; od téj chwili pilnie na nią baczyć potrzeba, bo barwa właściwa w bardzo prędkim czasie występuje. *Wermilion* otrzymany przemywa się bardzo starannie przez odstawienie, a wtedy osad ma bardzo żywą czerwoną barwę.

Jak widzieliśmy wyżej, cynober ogrzewać można bez przystępu powietrza, wtedy on się ulatnia a nie rozkłada; ale jeżeli ogrzewamy go w przystępie powietrza, to natychmiast rozłoży się na rtęć metaliczną i kwas siarkawy. Wodór, węgiel i większa część metalów rozkłada go. Kwas siarczany, azotny i chlorowodorny nań nie działają; woda rozpuszcza go bardzo łatwo.

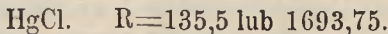
*Wermilion* używa się w olejném malarstwie.

#### ZWIĄZKI RTĘCI Z CHLOREM.

§ 879. Dwa związki rtęci z chlorem znany: chlorek



i chlornik



*Chlorek*, zwany pospoliciéj *słodką rtęcią*, *kalomelem*, otrzymuje się dolewając azotanu tlenku rtęci do roztworu soli kuchennéj zaostrzonego kwasem chlorowodornym;

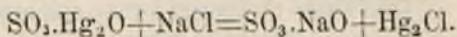


tworzy się wtedy osad biały, który trzyma się przez czas pewien w cieple razem z płynem, a następnie przemywa wodą wrzącą. Otrzymuje go się także ucierając starannie 4 części chlorniku rtęci z 3 częściami rtęci metalicznej; do mieszaniny podczas ucierania, dodaje się nieco wysokoku powstrzymującego rozkurzenie chlorniku, następnie mieszaninę wkłada się do wielkiej szklanej kolby o płaskim dnie (fig. 197), którą się ogrzewa w kąpeli piaskowej. Chlorek przestala się i zbiera w części kolby nie pokrytej piaskiem. Nakoniec można go otrzymać, ogrzewając w kol-

Fig. 197.



ce o dnie płaskim, jak poprzednio, mieszaninę siarczanu tlenku i soli kuchennej; działanie objaśnia się równaniem:



Ważną jest rzeczą, ażeby siarczan tlenku nie zawierał siarczanu tlenku, bo wtedy kalomel zawierałby w sobie chlornik.

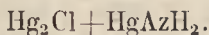
W aptekach, dla otrzymania chlorku w proszku niezmiernie delikatnym, wpuszczają parę jego w przestrzeń, do której współcześnie puszcza się parę wodną; chlorek osiada w delikatnym proszku, a chlornik, któryby go mógł zanieczyszczać, rozpuszcza się w wodzie; kalomel przemywa się kilkakrotnie dopóty, dopóki woda z przemycia łączy się z potażem lub siarkowodorem. Chlorek w ten sposób przygotowany, zowie się *kalomelem parowym*.

Chlorek przestany w grube massy, ma postać słupów kwadratowych zakończonych czworościennymi piramidami. Światło słoneczne go czerni; ucierany w ciemności, wydaje światło podobnie jak cukier. Gęstość chlorku jest 6,5. Bardzo mało rozpuszczalny jest w wodzie; roztwór 1 części kwasu chlorowodorowego w 250,000 częściach wody, daje jeszcze osad soli tlenku rtęci. Poddany działaniu stężonego i wrzącego kwasu chlorowodorowego, rozkłada

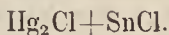
się na chlornik i rtęć metaliczną. Łączy się z amoniakiem gazowym tworząc produkt, którego skład wyraża się wzorem :



Działając nań amonią, tworzy się proszek szary, którego skład wyraża się wzorem



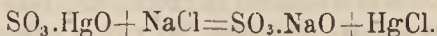
Z chlorkiem cyny tworzy sól dobrze oznaczonego składu



§ 880. *Chlornik rtęci*  $\text{HgCl}$ , znany powszechnie pod nazwą *Sublimatu*, może być w rozmaity sposób otrzymywany.

Dolewając stężonego kwasu chlorowodorowego do również stężonego i wrzącego roztworu azotanu tlenniku rtęci dopóty, dopóki osad tworzy się nie przestanie, dodając następnie drugą taką samą ilość kwasu chlorowodorowego i gotując, rozpuścimy utworzony osad, który przez ostudzenie osiada w pięknych kryształach.

Otrzymuje się go również traktując wprost tlenek rtęci kwasem chlorowodornym w obecności wysokoku, który rozpuszcza chlornik utworzony; ponieważ sposób ten jest dosyć kosztowny, zwykle więc chlornik ten przygotowują w sposób następujący: Robi się dokładna mięszanina równych części siarczanu tlenniku rtęci i soli kuchennej, wsypuje się ją do kolbki o dnie płaskim, umieszczonej w kąpieli piaskowej; chlornik przestala się i zbiera na zimnych częściach kolbki, a na jej spodzie pozostaje siarczan sody. Działanie, podobnie jak przy chlorku, objaśnia się równaniem



Otrzymany tym sposobem chlornik, ma pozór krystaliczny. W powietrzu się nie zmienia. Gęstość jego jest 6,5. Topi się w temperaturze 262 stopni, a wrze przy 295 stopniach. Para jego jest bezbarwna i ma gęstość 9,42.

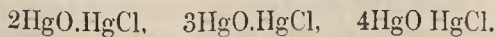
Rozpuszczalny jest w wodzie, wysokoku i eterze; 100 części wody rozpuszczają 5,73 chlorniku rtęci w temperaturze 0 stopni i 54 części przy 100 stopniach. Wysokok rozpuszcza  $2\frac{1}{2}$  jego części przy zwykłej temperaturze powietrza; rozpuszcza się on w 3 częściach eteru. Eter zabiera go z roztworów wodnych; własność ta służy przy dochodzeniach lekarsko sądowych dla oznaczenia obecności tego związku.

Kwas siarczany nie działa na chlornik rtęci; kwas azotny rozpuszcza go łatwiej niż woda, a odparowany roztwór osadza go bez zmiany. Wrzący kwas chlorowodny rozpuszcza wielkie jego ilości, a płyn przez oziębienie zamienia się w masę krystaliczną z blaskiem perłowym, tracącą w powietrzu swoją wodę krystaliczną i wietrzejącą.

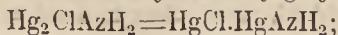
Roztwór chlorniku rtęci zawierający materye organiczne, gummę, wysokok lub olejek lotny, rozkłada się, jeżeli wystawiony będzie na przedłużone działanie promieni słonecznych; przechodzi on wtedy w chlorek.

Chlornik posiada bardzo silne trujące własności, czasami jednak używa się w sztuce lekarskiej. Główne zastosowanie zależy na użyciu go do zachowania materyj zwierzęcych, a głównie przedmiotów historii naturalnej i preparatów anatomicznych. Używa się go również dla ochronienia drzewa przed robakami.

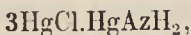
Znamy związki tlenu i chlorniku rtęci, które się tworzą, jeżeli do roztworu sublimatu dolewamy alkali gryzącego albo węglanów alkalicznych; tworzą się wtedy osady, których skład zmienia się stosownie do sposobu postępowania i ilości użytych materyj. Związki te, mające barwę szarą, to znów czerwoną lub fioletową, są tlenochlorkami wzoru



Dolewając amonii do roztworu sublimatu, otrzymujemy biały osad bardzo rozmaitego składu. Postępując przeciwnie, otrzymany osad przedstawia skład stały; został on nazwany *chloroamidkiem rtęci*; wzór jego jest



co stanowi w tym razie związek chlorniku rtęci z pewną materią, która tém się tylko od amoniaku różni. że 1 równoważnik wodoru zastąpiony jest 1 równoważnikiem rtęci. Nakoniec jeżeli wpuszczamy amonię po kropli do roztworu sublimatu, utrzymując go stale w wielkim nadmiarze, otrzymujemy znowu biały osad, którego wzór wyraża się wzorem:



który różni się jak widzimy, od tlenku amono-rtęciowego tém tylko, że tlen zastąpiony jest równoważną ilością chloru.

#### ZWIĄZKI RTĘCI Z BROMEM I JODEM.

§ 881. Rteć z bromem i jodem tworzy związki odpowiadające związkom chlorowym.

*Bromek rtęci*, otrzymuje się działając bromkiem potasu na sól tlenku rtęci; tworzy się wtedy osad biały, posiadający te same własności, co chlorek; łączy się podobnie jak tamten z amoniakiem i bromkami metalicznymi i tworzy związki podwójne. Skład jego wyraża się wzorem



§ 882. *Bromnik*, otrzymuje się działaniem bromu na bromek poprzedni lub rteć metaliczną; przedstawia się pod postacią kryształów bezbarwnych, rozpuszczalnych w wodzie, wysokoku i eterze. Poddany działaniu ciepła, topi się i ulatnia. Z bromkami alkalicznymi tworzy również podwójne krystaliczne związki. Skład jego wyraża się wzorem



§ 883. *Jodek rtęci* w stanie czystym z trudnością otrzymać się daje; przygotowują go dolewając jodku potasu do roztworu soli tlenku rtęci. Jest to osad żółto-zielonawej



barwy, który przez wystawienie na światło, przechodzi w zielono-oliwkowy, następnie w brunatny, a współcześnie rozkłada się na jodnik i rtęć metaliczną. Szybko ogrzewany ulatnia się; ogrzewany przeciwnie powoli, takiej samą ulega zmianie, jak przy działaniu światła. Wzór jego



§ 884. *Jodnik rtęci*, tworzy się mieszając bezpośrednio w moździerzu stosowne ilości rtęci i jodu, dodając do mieszaniny małą ilość wysokoku, dla utrzymania wilgoci w czasie ucierania. Otrzymuje się go łatwiej, dolewając jodku potasu do roztworu sublimatu. Tworzy się wtedy osad czerwony, który jest jodnikiem rtęci. Produkt ten rozpuszcza się w nadmiarze jodku potasu i roztwór przez ostudzenie osadza piękne żółte kryształy. Jodnik rtęci przedstawia się w dwóch odmianach rozmaicie zabarwionych, czerwonej i żółtej, które nadto przedstawiają zjawisko najzupełniejszej dwukształtności. W rzeczy samej, kryształy czerwone są ośmiościanami o podstawie kwadratowej, należącemi do szeregu drugiego, kiedy kryształy żółte należą do czwartego. Wysokok i kwasy równie go rozpuszczają i z roztworów tych jednakowo wykryształizować może. Wymaga 150 części wody do swego rozpuszczenia, i roztwór jego tak w wodzie, jak i w jodku potasu, wysokoku i kwasach, jest zupełnie bezbarwny. Jodnik rozpuszcza się w odmianie żółtej, a po dokonanej krystalizacyi, przechodzi w odmianę czerwoną.

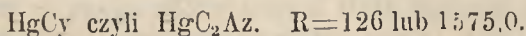
Jodnik rtęci, poddany działaniu ciepła, przechodzi w odmianę żółtą. Jeżeli podwyższymy temperaturę, to związek ten topi się i przestala zachowując to zabarwienie, ale w krótkim czasie po ostudzeniu, barwę pierwotną odzyskuje.

Skład jego wyraża się wzorem



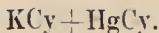
## ZWIĄZEK RTĘCI Z CYANEM.

§ 885. Cyanek rtęci otrzymuje się nalewając kwasu cyanowodorowego wrościeńczonym roztworze na tlenik rtęci. Otrzymuje się go łatwiej gotując 2 części błękitu pruskiego w drobnym proszku z 1 częścią tleniku rtęci i 8 częściami wody; skoro mieszanina przybrała odcień brunatny, wrzenie się wstrzymuje i plyn cedzi. Dla pozbawienia go niewielkiej ilości żelaza, jaką zawsze zawiera, gotuje się go z niewielką ilością tleniku rtęci, cedzi wrzący i pozostawia w spokojności; wtedy przez ostudzenie osadza on białe słupowe kryształy obojętnego cyanku rtęci. Otrzymuje się go jeszcze łatwiejszym sposobem, gotując roztwór żelazo-cyanku potasu z roztworem siarczanu tleniku rtęci. Płyn przez ostudzenie osadza cyanek rtęci w pięknych kryształach. Sól ta ma wzór:



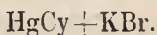
Cyanek rtęci rozkłada się ciepłem wydzielając cyan. Bardzo jest rozpuszczalny w wodzie wrzącej; wyskok małą tylko jego ilość rozpuszcza. Powinowactwo cyanu do rtęci jest takie, że tlenik rtęci rozkłada cyanek potasu tworząc cyanek rtęci i potaż. Kwasy siarkowodorny, jodowodorny i chlorowodorny rozkładają cyanek rtęci; kwas azotny nań nie działa. Stężony kwas siarczany przemienia go w masę galaretowatą, wydzielając kwas cyanowodorny i tworząc siarczan rtęci.

Roztwór cyanku rtęci w wodzie tworzy z tlenikiem rtęci, jeśli są doprowadzone do zawrzenia, tlenocyanek rtęci krystaliczny. Z cyankiem potasu tworzy związek krystaliczny wzoru



Dolewając roztworu bromku potasu do roztworu cyanku

rtęci. otrzymujemy wkrótce małe łuszczyki białe, których skład wyraża się wzorem



Bromki sodu, barytu i strontu dają związki podobne przez swój związek z cyankiem rtęci. Mięszając nasycone roztwory cyanku rtęci i jodku potasu, otrzymujemy mało rozpuszczalny związek, który wydziela się w stanie białych łuszczyk, podobnych do srebra polerowanego; kwasy nawet słabe, rozkładają go, strącają jodek rtęci i wydzielają kwas cyanowodorny.

AZOTEK RTĘCI. R=314 lub 3925,0.

§ 886. Azotek ten otrzymuje się przepuszczając strumień suchego amoniaku przez rurkę z bańką zawierającą tlenek rtęci otrzymany przez strącenie, dopóki tylko tlenek go pochłania. Następnie bańka zanurza się w kąpielii olejowej utrzymywanej w temperaturze od 120 do 140 stopni, przepuszczając ciągle strumień amoniaku, ale szybciej jak z początku i dopóty, dopóki się woda tworzy. Po ostudzeniu, otrzymaną materję traktuje się kwasem azotnym oczyszczonym od kwasu azotawego, dla rozpuszczenia tlenku rtęci, który się nie rozłożył, a następnie przemywa i suszy.

Azotek rtęci jest proszkiem czarnym, który ogrzany do temperatury nieco wyższej nad 100 stopni, gwałtownie wybuchu: wybuchu również za uderzeniem młotka; zetknięty ze stężonym kwasem siarczanym, rozgrzewa się aż do wybuchu. Kwas siarczany rozcieńczony rozpuszcza go, tworząc mieszaninę siarczanu amonii. Kwas azotny i chlorowodorny, rozkładają go tworząc sól podwójną amonii i rtęci.

Skład azotku rtęci oznacza się wzorem



## SOLE TLENKU RTĘCI.

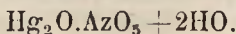
## SIARCZAN TLENKU RTĘCI.

§ 887. Najlepszy sposób otrzymania czystej tej soli, polega na traktowaniu azotanu tlenku rtęci kwasem siarczanym; utworzony osad biały myje się wodą. Można go również otrzymać ogrzewając kwas siarczany z nadmiarem rtęci, unikając zbytniego podwyższenia temperatury, w tym bowiem razie, utworzyłyby się nieco siarczanu tlenku. Krystalizuje w białe duże słupy. Sól ta mało jest rozpuszczalna w wodzie; 1 jej część rozpuszcza się w 300 częściach wody wrzącej.

## AZOTANY TLENKU RTĘCI.

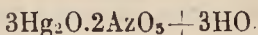
§ 888 Wiele znamy związków kwasu azotnego z tlenkiem rtęci.

*Azotan obojętny* otrzymuje się rozpuszczając na zimno rtęć metaliczną w wielkim nadmiarze kwasu azotnego; w krótkim bardzo czasie tworzą się wielkie kryształy obojętnego azotanu tlenku rtęci, których skład wyraża się wzorem



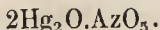
Sól ta rozpuszcza się w małej ilości wody: traktowana daleko większą jej ilością, rozkłada się na sól kwaśną rozpuszczalną i sól zasadową nierozpuszczalną.

*Azotan zasadowy tlenku rtęci* otrzymuje się działając w zwyczajnej temperaturze kwasem azotnym na wielki nadmiar rtęci: na powierzchni metalu osiadają wtedy wielkie kryształy słupowe. Skład soli tej wyraża się wzorem:





§ 889. *Azotan dwuzasadowy tlenku ręki* tworzy się traktując dwie sole poprzedzające wodą letnią; osiada on w postaci białego proszku; ale w tym razie sól ta czasami bywa nieczysta i zawiera azotan tlenniku. Lepiej jest otrzy-mywać ją działając na gorąco kwasem azotnym na rękę, aż do zupełnego nasycenia: tworzą się wtedy drobne żółte kryształki wzoru:



Dla odróżnienia azotanu obojętnego od azotanu zasado-wego, używa się stężonego roztworu soli kuchennój; z azo-tanem obojętnym tworzy ona bezwodny chlorek ręki  $\text{Hg}_2\text{Cl}$ , z azotanem zaś zasadowym, materya szarą się staje; wspól-cześnie z chlorkiem  $\text{Hg}_2\text{Cl}$ , tworzy się tlenek ręki.

W aptekach pod nazwą *rozpuszczalnej ręki Hahnemana* przygotowuje się związek wzoru



opadający pod postacią czarnego proszku, jeżeli kroplami dopuszczamy amonię do azotanu tlenku ręki, a obadwa roztwory będą bardzo rozcieńczone. Skład soli téj zmienia się wedle temperatury i stopnia zagęszczenia użytych roz-tworów.

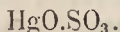
Rękę tworzy z innymi tlenokwasami mineralnymi i kwa-sami organicznymi dokładnie oznaczone związki.

## SOLE TLENNIKU RĘCI.

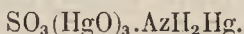
### SIARCZAN TLENNIKU RĘCI.

§ 890. Sól ta otrzymuje się mieszając 5 części kwasu z 4 częściami ręki i ogrzewając mieszaninę, aż dopóki cał-kowicie nie przejdzie w białą krystaliczną materyę: sól o-grzewa się wciąż dalej, aż dopóki nie zacznie wydzielać

pary kwasu siarczanego. Uważa się ją wtedy za czystą. Krystalizuje w igielki białe, przyciągające wilgoć z powietrza. Można go ogrzewać do ciemnej czerwoności bez rozkładu; staje się on żółtym, następnie brunatnym, wreszcie przez ostudzenie białą swą barwę odzyskuje. Używa się przy otrzymywaniu na wielką skalę sublimatu. Wzór jego jest

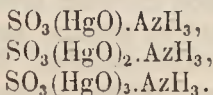


Siarczan obojętny tlenniku rtęci traktowany nadmiarem amonii gryzącej, daje proszek biały, lekki, znany pod nazwą *turbitu* amoniakalnego; którego skład wyraża się wzorem:



Jest to więc siarczan o zasadzie amono-rtęciowój.

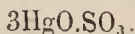
P. Millon okazał, że przy tém działaniu, niezależnie od powyższego produktu, powstają trzy sole krystaliczne, których skład wyraża się wzorami:



Wszystkie te sole rozkładają się wodą.

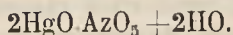
#### SIARCZAN TLENNIKU RTĘCI ZASADOWY.

§ 891. Traktując sól poprzednią wielką ilością wody przez czas pewien, otrzymujemy żółty cytrynowy proszek, używany w medycynie pod nazwą *turbitu mineralnego*. Wzór jego ma być

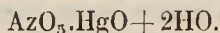


## AZOTAN TLENNIKU RTĘCI.

§ 892. Azotan ten otrzymuje się rozpuszczając tlenik rtęci w nadmiarze kwasu azotnego, parując roztwór słabym ciepłem, a następnie pod dzwonem obok wapna lub kwasu siarczanego; po pewnym przeciągu czasu osiadają dosyć duże kryształy. Sól ta tworzy się jeszcze gotując kwas azotny w nadmiarze z rtęcią metaliczną; płyn paruje się jak poprzednio i takie same kryształy pojawiają się, skoro płyn stosownie się zagęścił. Są one azotanem zasadowym i wyrażają się



Płyn syropowy nad kryształami posiada skład stały i może być za azotan obojętny uważany; wzór jego jest



Obiedwie sole traktowane wielką ilością wody, dają osad biały, nierozpuszczalny, azotanu rtęci trójzasadowego  $3\text{HgO}.\text{AzO}_3.\text{HO}$ . Sól ta w cieple traci swój równoważnik wody i staje się bezwodną. Azotany tleniku miedzi rozpuszczają powoli rtęć metaliczną i przechodzą w sole tlenku.

## CHROMIAN TLENNIKU RTĘCI.

§ 893. Kwas chromny z rtęcią tworzy dwa związki, które się wyrażają



Chromian trójzasadowy tworzy się przez gotowanie dwuchromianu potażu z żółtą modyfikacją tleniku rtęci, albo dolewając azotanu tleniku do roztworu dwuchromianu po-

tażu. Tworzący się osad jest czerwono-ceglasty. Co się innego związku tycze, to go się otrzymuje gotując długo odmianę czerwoną tlenniku rtęci z dwuchromianem potażu.

## PIORUNIAN RTĘCI.

§ 894. Pod nazwą *piorunianu rtęci* znamy w sztukach związek tlenniku tego metalu ze szczególnym kwasem, złożonym z cyanu i tlenu, który nazwano *kwasem piorunowym* dla jego wybuchowych własności. Otrzymuje go się w sposób następujący: 1 część rtęci rozpuszcza się w 12 częściach kwasu azotnego, do roztworu dodaje 11 części wyskoku 86 procentowego i poddaje wrzeniu w kąpeli piaskowej. Skoro wrzenie się rozpocznie, zdejmuje się naczynie z ognia i pozostawia samowolnemu działaniu. Skoro takowe ustało, piorunian osiada na spodzie płynu; dla zebrania go, płyn rozlewa się wodą, rzuca na sączek i przemywa dopóty, dopóki wody z przemycia pochodzące okazują odczyn kwaśny. Podczas działania azotanu rtęci na wyskok, wydziela się kwas węglany, dwutlenek azotu i pary azotowe, a nadto eter octowy, mrówkowy, azotawy, aldehyd, kwas mrówkowy, octowy, szczawiowy i t. p. Związek ten przedstawia się pod postacią małych kryształków biało-żółtawych; rozpuszcza się w 130 częściach wody wziętej, która po ostudzeniu osadza go prawie całkowicie. Wybucho on niezmiernie gwałtownie albo za ogrzaniem, albo przy uderzeniu i z tego względu suchy z wielką trudnością dotykać się daje.

Własność ta jest powodem zastosowania go od pewnego czasu do wyrabiania kapiszonów. Używają go w sposób następujący: Skoro ocieknie piorunian otrzymany wyżej wskazanym sposobem, mieszają go z  $\frac{1}{10}$  na wagę saletry na stole marmurowym przy pomocy walca drewnianego; ciasto



następnie wkłada się w kapiszony a następnie suszy; czasami pokrywają go werniksem dla uchronienia od wilgoci.

Dodanie saletry do piorunianu potrójną przedstawia korzyść, bo zwiększa płomień przy rozkładzie, łagodzi siłę wybuchu i zmniejsza niebezpieczeństwo obrabiania i suszenia.

Ponieważ piorunian rtęci rozkłada się niezmiernie nagle i gwałtownie, przeto jako proch strzelniczy używać go nie można, żadna bowiem broń nie jest w stanie oprzeć się jego działaniu.

PP. Gay-Lussac, Aubert i Pélistier przekonali się, że jeżeli nasypimy warstwę piorunianu, a na nią drugą zwyyczajnego prochu i zapalimy pierwszą, to proch zostanie rozrzucony, ale się nie spali. Jeżeli zaś doświadczenie urządzimy odwrotnie, to jak tylko ogień dojdzie do piorunianu, to ciało to nagle rozrzuca resztę prochu, nim takowy spłonąć zdążył.

Kwas piorunowy uważano za jednoskładny z kwasem cyanym, a więc pioruniany za jednoskładne z cyanianami. Świeże badania P. Leona Szyszkowa okazały, że cząsteczka kwasu piorunowego jest daleko więcej złożona, aniżeli dotąd przypuszczano, i że kwas ten wynika z zespolenia dwóch szczególnych cząsteczkowych grupp, z których jedna zawiera parę azotową, co wyjaśnia wybuchowe jego własności. W chemii organicznej obszerniejsza o tém będzie mowa.

## O R T Ę C I E.

§ 895. Rtęć z wielką ilością metalów, tworzy związki zwane *ortęciami*. Jeżeli rtęć jest w ilości przemagającej, ortęć jest płynna; w razie przeciwnym jest stała. Według Berzeliusa, rtęć z metalami tworzy dobrze oznaczone związki i jakąkolwiek ilość rtęci dodamy, to związek w nią rozpuszczony będzie; ale jeżeli w skórce zamszowej wyciśnie-

my jakakolwiek ortęć płynną z powodu nadmiaru rtęci, to przez skórę przejdzie cały ten nadmiar rtęci, zawierający wprawdzie nieco obcego metalu, ale w skórze pozostanie ściśle oznaczony związek metalu z rtęcią.

Rtęć z niektórymi metalami łączy się wprost na zimno; przy innych, z którymi się bezpośrednio nie łączy, używa się ortęci potasu, którą się traktuje roztworem obojętnym danego metalu.

Potas i sod łączą się z rtęcią tak dzielnie, że masa rozżarza się do czerwoności. Spiż te rozkładają wodę; ortęcie cynku i cyny zawierające rtęć w nadmiarze, wyciskane w skórze, dają kryształy oznaczonego składu. Związek srebra z rtęcią krystalizuje z łatwością; często napotyka się go rodzimym w przyrodzie pod postacią dwunastościanów foremnych, których wzór jest  $Hg_2Ag$ . Złoto również łączy się z rtęcią z największą łatwością: ortęci téj używano dawniej do złączenia miedzi.

Miedź tworzy ortęć używaną przez dentystów do plombowania zębów. Ortęć ta posiada ciekawe własności: ogrzewana do temperatury bliskiej wrzenia rtęci, wzdyma się i pokrywa rtęcią; ale ucierana w moździerz dla lepszego umieszczenia, rozmiękcza się i może być urabiana w palcach, długo nawet po ostudzeniu. Po upływie pewnego czasu, staje się bardzo twardą i posiada budowę krystaliczną o bardzo drobném ziarnie.

Otrzymuje się ją w sposób następujący: Rozpuszcza się jakakolwiek ilość rtęci w kwasie siarczanym, siarczan otrzymany uciera się z miedzią w delikatnym proszku i z wodą na 60 do 70 stopni. Ortęć następnie się przemywa i wyciska w skórze dla wydzielenia nadmiaru rtęci: rozdziela się następnie na małe tabliczki, które po kilku godzinach twarznąją.

Ortęć cyny, jedna z najważniejszych, używa się do podlewania zwierciadeł.

Podlewanie zwierciadeł odbywa się w sposób następujący: Bierze się arkusz cyny wymiarów zwierciadła, które się

naprzód starannie poleruje; arkusz ten kładzie się na równo ustawionym stole i polewa wszędzie rtęcią, następnie nasuwa się na niego szkło, które spycha nadmiar rtęci, pokrywa się je kawałami gipsu na całej powierzchni i stół zlekka nachyla: nadmiar rtęci spływa, a po piętnastu lub dwudziestu dniach, robota uważa się za ukończoną i ortęć dostatecznie do szkła przystaje. Skład téj ortęci przedstawia około 4 części cyny na 1 rtęci.

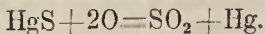
Ortęć utworzona z 1 części bizmutu i 4 części rtęci przylega silnie do ciał, na które się ją kładzie. Ortęć ta wlewa w banię szklaną suchą i rozlana po całej jej wewnętrznej powierzchni, daje piękne zwierciadło kuliste.

#### DOBYWANIE RTĘCI.

§ 896. Rtęć napotyka się w przyrodzie w stanie wolnym, ale zawsze w małej ilości pod postacią kulek rozsianych w materji smolistej. Ruda rtęci najważniejsza, jest siarek, zwany *cynobrem*. Najważniejsze dwie miejscowości siarku tego są: Almaden w Hiszpanii, w prowincyi la Manche i Idria w Karnioli. Pokład cynobru znajduje się również w księztwie Dwoch-Mostów, ale mniej obfity, a mianowicie uboższy.

Zasada dobywania rtęci z cynobru, jest bardzo prosta: polega ona na wyprażeniu go w aparacie destyllacyjnym: tym sposobem, siarka płonie i przechodzi całkowicie w kwas siarkawy; rtęć zaś nie mogąc przy téj temperaturze łączyć się z tlenem powietrza, wydziela się w parze i daje się skroplić w stosownie urządzonych przyrządach.

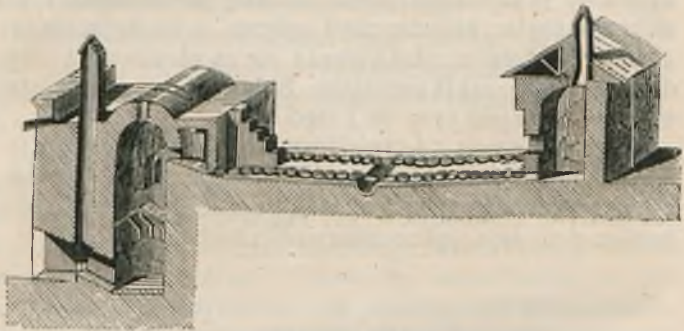
Działanie łatwo objaśnia się równaniem:



§ 897. W Almaden, duże kawałki cynobru kładą się na trzonie pieca opatrzonego otworami (198); na wierzchu umieszczają się mniejsze kawałki, a na nich cegielki zrobione z mieszaniny gliny z rudą sproszkowaną. Pod trzo-

nem, na ruszcie umieszcza się chróst służący jako materiał opałowy. W górnej części pieca, urządzonych jest

Fig. 198.



z boku sześć otworów połączonych z szeregiem glinianych przedłużalników wchodzących jeden w drugi i ułożonych na dwóch równiach pochyłych. Skoro paliwo zapłonie, płomień przechodzi przez otwory trzonu i liże kawałki cynobru; siarek ten rozkłada się, kwas siarkawy wydziela przez komin pod postacią gazu, a para rtęci skrapla się w przedłużalnikach i ścieka do zbiorników. Część pary rtęciowej, która się nie skropliła w przedłużalnikach, przychodzi ostatecznie do wielkiej izby, w której się skrapla; bardzo tylko mała ilość pary uchodzi w powietrze.

§ 898. W Idrya, postępowanie jest takie same, tylko przyrządy kondensacyjne są doskonalsze; piec utworzony jest z mnogich sklepień (fig. 199 i 200). Na pierwszym kładą się największe kawałki, na drugim mniejsze, nakoniec na trzecie sypie się ruda proszkowa i odpadki rtęciowe z robót poprzednich, umieszczone w glinianych miseczkach. Skoro piec rudą jest naładowany, poddaje się ogień i temperaturę stopniowo podwyższa; pary rtęci uniesione przychodzą kolejno do izb kondensacyjnych CCCC, prowadząc je w ten sposób, że do pierwszej izby wchodzi przez część górną, a wychodzą z niej przez część dolną do drugiej izby. Wszy-

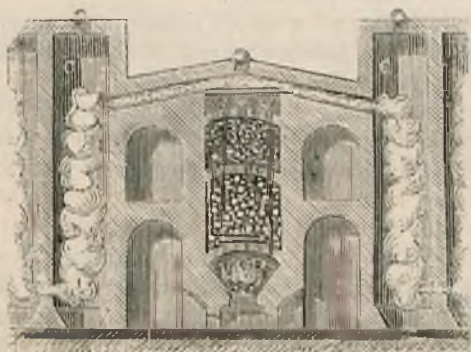


stka prawie rtęć skrapla się w trzech pierwszych izbach, z kąd ścieka do kanałów, prowadzących ją do wspólnego

Fig. 199.



Fig. 200.



zbiornika. Ażeby skroplenie pary było zupełne, w ostatnich izbach urządzą się pochyłe deski, po których ciągle spływa woda.

§ 899. Ruda, którą się przerabia w księztwie Dwóch Mostów, jest cynobrem, zmieszany ze znaczną ilością wapienia. Dla wydobycia z niej rtęci, przepędzają ją tylko w retortach glinianych, do których stosują się podobnie odbie-

ralniki, a na spód ich wlewa pewna ilość wody. W piecu galerowym ustawiają się kilkoma rzędami podobne retorty; odbieralniki stoją zewnątrz pieca i studzone są przez zetknięcie z powietrzem. Działanie łatwe jest do pojęcia: siarek rtęci rozkłada się wapnem; tworzy się siarek wapnia i siarczany wapna pozostające w retortach, a para rtęci skrapla się w odbieralnikach.

#### CHARAKTERY WYBITNE SOLI TLENKU I TLENNIKU RTĘCI.

§ 900. Dolewając potażu, sody lub amonii do roztworu soli tlenkowej, otrzymujemy osad czarny, który się nie rozpuszcza w nadmiarze odczynnika. Osad ten ogrzewany daje rtęć metaliczną. Z solami tlenniku, potaż lub soda dają osad żółty, a amoniak biały.

Węglany alkaliczne w solach tlenku dają osad brudno-żółty, przechodzący łatwo w czarny. Z solami tlenniku osad jest biały.

Żelazocyjanek potasu z solami tlenku tworzy osad biały; podobnie się dzieje z solami tlenniku; w tym jednak ostatnim razie, osad pozostawiony w powietrzu wkrótce błękitnieje.

Siarkowodor daje osad czarny w solach tlenku; taki sam osad dają siarkowodany. W solach tlenniku, siarkowodor tworzy osad biały, jeżeli ilość siarkowodoru jest nie wielka; przy znacznej jego ilości, osad jest żółto-pomarańczowy, a ogrzewany z odczynnikiem, staje się czarnym. Siarkowodany w małej ilości dają białe lub żółte osady, czerniejące przy nadmiarze odczynnika.

Jodek potasu z solami tlenku daje osad żółto-zielonawy, rozpuszczalny w nadmiarze jodku. Z solami tlenniku, osad jest pięknie czerwony; osad ten łatwo się rozpuszcza w nadmiarze jodku, albo w nadmiarze soli rtęciowej.

Kwas chlorowodny i chlorki rozpuszczalne dają z solami tlenku, nawet bardzo rozcieńczonemi, osad biały chlor-

ku rtęci, nierozpuszczalny; z solami tlenu nie tworzy się żadnego osadu w roztworach rozcieńczonych. Charakter ten pozwala łatwo obie sole rozróżnić. Jeżeli są pomieszane, to się najprzód strąca wszystkich tlenek pod postacią chlorku, a do roztworu pozostałego dolewa się potażu, który daje osad żółty.

### **SREBRO.** R=108 lub 1350,0.

§ 901. Metal ten, nazywany przez starożytnych *Dianą*, dla pięknej swej białej barwy, godła czystości, otrzymał później nazwę *argentanu*, od greckiego *argos*, co znaczy, biały. Przez polerowanie przybiera on blask świetny i wtedy silnie odbija światło. Po złocie, jest najbardziej kowalny i ciągliwy ze wszystkich metalów. W rzeczy samej, można go zamienić w tak cienkie listki, że przynajmniej 100,000 jeden na drugim położyć potrzeba, ażeby otrzymać warstwę grubą na 2 centymetry, a z 1 gramu srebra, można otrzymać drut mający 2500 metrów długości. Wytrzymałość metalu tego dosyć jest znaczna; drut mający 0<sup>m</sup>,002 średnicy, zrywa się dopiero pod obciążeniem 85 do 90 kilogramów.

Srebro topi się w temperaturze około 1000 stopni. Jeżeli metal ten stopimy w tyglu, pozostawimy wolnemu stygnięciu, przebijemy następnie skorupę utworzoną na powierzchni i szybko wylejemy metal nie zakrzepły, to na ścianach i wewnętrznej powierzchni skorupy, otrzymamy małe i niewyraźne kryształy ośmiościenne. Przyroda przedstawia go nam pod tą krystaliczną postacią. Srebro mało jest lotne; z tem wszystkiem, utrzymując je przez czas pewien w temperaturze silnego pieca kuźniczego, traci ono bardzo wyraźnie na wadze. Umieszczone w ognisku silnej soczewki, lub poddane wysokiej temperaturze dmuchawki tlenowodornej, szybko się ulatnia; para jego ma piękną zieloną barwę.

Srebro zachowuje blask swój nawet w wilgotném powietrzu. Siarkowodor silnie nań działa i czerni go; dlatego naczynia srebrne w których leżą jaja, ryby cokolwiek nadpsute, albo przedmioty srebrne wystawione na wyziewy kloaczne, szybko czernieją.

§ 902. Ogrzewane w zetknięciu z powietrzem srebro, nie łączy się z tlenem w żadnej temperaturze; ale poddane temperaturze wyższej nad punkt swój topliwości, przedstawia ciekawe zjawisko wskazane po raz pierwszy przez P. Samuela Lucas, probierza mennicy Londyńskiej, a następnie starannie przez P. Gay-Lussac zbadane. Jeżeli w tyglu heskim utrzymuje się w stopieniu przy przystępie powietrza 1 lub 2 kilogramy czystego srebra, spostrzeżemy bardzo szybkie pochłanianie tlenu: jest to prawdziwe rozpuszczanie się gazu tego w płynnym srebrze, nie tworzy się tu bowiem żaden związek. To pochłanianie tlenu łatwiej jeszcze uwidocznić można, rzucając na powierzchnię stopionego metalu w małych ilościach saletrę, wtedy bowiem sól ta przez swój rozkład utrzymuje w tyglu atmosferę tlenową. Jeżeli teraz nagle srebro ostudzimy zanurzając tygiel w wodzie, to tlen natychmiast się wydziela z gwałtownym wzburzeniem. Gay-Lussac przekonał się, że srebro w tém doświadczeniu może pochłonąć dwadzieścia dwie objętości tlenu. Temu nagłemu wydzieleniu gazu, przypisują zjawisko wypryskiwania, o którym mówić będziemy przy kupellacyi. Obecność pewnej ilości złota pozbawia już srebro téj własności pochłaniania tlenu w wysokiej temperaturze.

Srebro, niezmiennalne w powietrzu w wysokich temperaturach, nie utlenia się również w czerwoności, pod wpływem potażu i azotanów alkalicznych; ztąd wynika użycie metalu tego na naczynia do rozbiorów chemicznych, kiedy chodzi o rozkład minerałów potażem gryzącym lub saletrą, materjami silnie nagryzającemi platynę,

Kwas chlorowodorny żadnego nie wywiera działania na srebro, nawet w temperaturze wrzenia, chyba że metal będzie bardzo rozdrobniony. Kwas siarczany rozcieńczony,



nie działa na srebro; stężony, rozkłada się tym metalem pod wpływem ciepła; kwas siarkawy się wydziela i otrzymujemy siarczan srebra osiadający pod postacią białego proszku. Kwas azotny rozpuszcza srebro, na zimno nawet, wydziela się przytém dwutlenek azotu, a płyn przez parowanie osadza piękne kryształy azotanu srebra. Siarkowodor szybko działa na srebro, którego powierzchnia pokrywa się czarną warstwą siarku srebra. Metal ten traci swój blask także w zetknięciu z niektórymi chlorkami, a mianowicie z solą kuchenną; tworzy się przytém chlorek srebra.

§ 903. Srebro z tlenem tworzy trzy oznaczone związki, a mianowicie:

Półtlenek . . . . .	$\text{Ag}_2\text{O}$ ,
Tlenek . . . . .	$\text{AgO}$ ,
Dwutlenek. . . . .	$\text{AgO}_2$ .

Z tych jeden tylko tlenek posiada własności zasadowe i tu jego tylko własności podamy.

#### TLENEK SREBRA. $R=116$ lub $1450,0$ .

§ 904. *Tlenek srebra* jest proszkiem ciemno-oliwkowej barwy. Mało jest rozpuszczalny w wodzie; roztwór jego posiada słaby odczyn alkaliczny. Jest to silna zasada, bliska pod tym względem alkaliom i tlenkowi ołowiu. Łączy się z wszystkimi kwasami i najsilniejsze zobojętnia. Z tē wszystkiē, w stanie odosobnionym bardzo jest nietrwały; i dosyć jest w rzeczy samōj słabego ciepła, aby go rozłożyć; światło nawet słoneczne go czerni i zamienia w części na srebro metaliczne z wydzieleniem tlenu. Łączy się z wieloma tlenkami metalicznymi, a mianowicie z tlenkiem miedzi, żelaza i manganu.

Amonia rozpuszcza tlenek srebra; przez odparowanie płynu wydziela się proszek czarny, mogący nagle wybuchać

albo przez gwałtowne uderzenie, albo przez lekkie podwyższenie temperatury; proszek ten zowie się *srebrem piorunującym*; skład jego nie jest dobrze oznaczony.

Tlenek srebra otrzymuje się rozkładając roztwór azotanu srebra potażem gryzącym; natychmiast wydziela się osad jasno-brunatny tlenku wodnego, który łatwo traci swą wodę, albo przez pozostawienie w próżni, albo pod wpływem umiarkowanego ciepła.

SIAREK SREBRA.  $R=124$  lub  $1550,0$ .

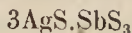
§ 905. Siarka łączy się łatwo ze srebrem; związek następuje bezpośrednio w postaci krystalicznej i odpowiada tlenkowi srebra. Można go również otrzymać rozkładając sól srebra siarkowodorem. W tym razie przedstawia się pod postacią proszku czarnego, całkowicie bezkształtnego.

Stosownie ogrzewany, topi się i przez ostudzenie krzepnie na masę krystaliczną. Siarek ten srebra znajduje się w przyrodzie pod postacią ośmiościanów foremnych ciemno szarą barwą, pewny blask posiadających. Gęstość jego 7,2.

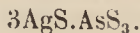
Ogrzewany w przystępie powietrza siarek srebra, rozkłada się na kwas siarkawy i srebro metaliczne. Kwas chlorowodorny, azotny i siarczany rozkładają go przy pomocy ciepła.

Sól kuchenna i wiele innych chlorków zamieniają go przy pomocy ciepła na chlorek srebra.

Siarek srebra łączy się z wielu siarkami metalicznymi, a mianowicie z siarkiem arsenu i antymonu. Proszek przedstawia nam dwa podobne związki w stanie krystalicznym; a mianowicie: siarko-antymonian srebra.



i siarko-arsenian srebra



Skład siarku srebra wyraża się wzorem



CHLOREK SREBRA.  $R=143,5$  lub  $1793,75$ :

§ 906. *Chlorek srebra*, który napotykamy w przyrodzie pod postacią sześciianów, otrzymuje się przez rozkład podwójny. Świeżo strącony, jest biały, galaretowaty, bardzo ciężki. Skupia się dobrze przez klucenie, mianowicie jeżeli do płynu dodamy kilka kropel kwasu azotnego.

Chlorek srebra, pozostawiony w zwyczajnym świetle, robi się niebieskim, następnie fioletowym, nakoniec czarnym. Zmiana ta daleko jest szybszą pod wpływem promieni słonecznych. Jest to najmniej rozpuszczalne ze wszystkich ciał znanych. W rzeczy samej, jedna część chlorku srebra do swego rozpuszczenia, potrzebuje 1,350,000 części wody.

Chlorek srebra topi się około 400 stopni i tworzy masę przezroczystą, która przez ostudzenie podobną się do rogu staje, ztąd nazwa *srebra rogowego*, jaką mu dawni nadawali chemicy.

Nie rozkłada się pod wpływem ciepła ani tlenem, ani węglem. Wodor przeciwnie rozkłada go z łatwością. Korzystają z tego dla otrzymania czystego srebra. Redukuje się również bardzo łatwo ogrzewany z mieszaniną węgla i węglału alkalicznego.

Żelazo i miedź redukują go na sucho w temperaturze zwyczajnej. Redukcyja daleko prędzej następuje, skoro go się zwilgoci roztworem soli kuchennej.

Chlorek srebra jest nierozpuszczalny w kwasie azotnym, chlorowodornym i siarczany; również jest nierozpuszczalny w alkaliach stałych, ale przeciwnie bardzo rozpuszczalny w amonii. Roztwór amoniakalny pozostawiony w powietrzu, osadza małe sześciennie kryształy chlorku srebra, w miarę jak się amoniak ulatnia.

Potaż i soda gryząca, nie działają na zimno na chlorek srebra, ale rozkładają go szybko w temperaturze wrzenia; otrzymuje się wtedy chlorek alkaliczny, który pozostaje

rozpuszczony i tlenek srebra, który opada. Dodając cukru do téj mieszaniny, wydziela się zredukowane srebro. P. Levol poleca tę metodę dla otrzymania czystego srebra.

P. Peligot doradza następującą metodę, za pomocą której można z jakiegokolwiek spiżu srebra i miedzi, otrzymać srebro zupełnie czyste.

Spіз, jakiejkolwiek będzie próby, traktuje się kwasem azotnym, używając przynajmniej pół kilogramu spiżu na raz, bo oczyszczenie nieco większej ilości metalu, jest zawsze łatwiejsze i pewniejsze. Skoro spiż całkowicie się rozpuści, rozlewa się go przepędnoną wodą, pozwala odstać i zléwa na potrójny sączek papierowy, dla oddzielenia cząstek złota, jakieby mógł mieć w zawieszeniu, płyn ten wlewa się do naczynia obejmującego około 10 litrów i dopełnia czystą wodą. Następnie dodaje się kwasu chlorowodorowego w niewielkim nadmiarze, który strąca wszystkie metal pod postacią chlorku.

Skoro osad starannie rozdzielony przez mieszanie zbierze się na dnie naczynia, wtedy za pomocą szklanego lewarka ściąga się płyn klarowny z wierzchu. Osad przemywa się ciągle wodą, dopóki żelazocyjanek potasu okazuje najmniejsze ślady miedzi. Wtedy osad starannie się suszy i redukuje mieszaniną węgla i krędy. Guzik srebrny przemity, stapia się powtórnie pod węglem i odlewa w blaszki.

Metoda ta starannie wykonana, pozwala wydobyć do  $\frac{1}{1000}$  srebra.

Chlorki alkaliczne rozpuszczają na gorąco pewną ilość chlorku srebra i po ostudzeniu dają związki krystaliczne. Chlorek srebra świeżo strącony rozpuszcza się w podsiarkonach rozpuszczalnych. Rozpuszcza się również w cyanku potasu.

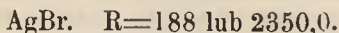
Chlorek srebra używać można do posrebrzania niektórych metalów. Z 8 części tego chlorku, 3 potażu, 1 krędy i 1 soli kuchennéj, robią proszek do posrebrzania miedzi i mosiądzu.

Skład jego wyraża się wzorem  $\text{AgCl}$ .



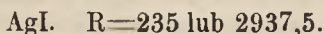
§ 907. *Bromek srebra* jest zupełnie podobny do chlorku; jest on cokolwiek mniej rozpuszczalny w amonii od tego ostatniego.

Skład jego wyraża się wzorem



§ 908. *Jodek srebra* podobny jest do poprzedzającego; nierozpuszcza się w wodzie i wymaga 2500 części amonii do swego rozpuszczenia.

Skład jego wyraża się wzorem



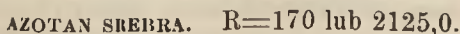
§ 909. *Fluorek srebra*, przeciwnie związkom poprzednim, rozpuszcza się prawie we wszystkich stosunkach w wodzie; w powietrzu się rozplywa.

§ 910. Jeżeli w naczyniach zamkniętych wypalamy organiczne sole srebra, otrzymujemy osad, który uważać można jako związek węgla ze srebrem.

## SOLE SREBRA.

§ 911. *Tlenek srebra* zachowuje się, podobnie jak alkalia. Roztwór krystalicznych soli srebra, obojętnie działa na papier lakmusowy. Sole te są bezbarwne, jeżeli kwas do ich składu wchodzący jest bezbarwny.

Większą część soli srebra otrzymać można, działając bezpośrednio stężonym kwasem na metal. Nierozpuszczalne sole otrzymują się przez rozkład podwójny.



§ 912. *Azotan srebra* krystalizuje w cienkie, przezroczyste blaszki rombowe. Sól ta zupełnie jest bezwodna.

Rozpuszcza się w równej sobie wadze wody zimnej i w mniejszej ilości wody wrzącej. Topi się bardzo łatwo i przez ostudzenie zamienia na masę krystaliczną. Odlana w formie pod postacią małych walców, stanowi kamień piekielny; chirurgowie używają jej pod tą postacią do wypalania, oprawiając nakształt ołówka; czarna barwa, jaką pałeczki kamienia na swój powierzchni przedstawiają, pochodzi od redukcji srebra ściankami formy.

Czasami zadają go wewnątrz w niektórych wypadkach epilepsji, ale tylko w bardzo małych wziętkach. Chorzy poddani takiemu leczeniu, odznaczają się niebieskawym odzieniem skóry, jeżeli nie strzegą się wpływu światła podczas całego perjodu leczenia i dopóki sól srebra przenikająca cały organizm, całkowicie zeń wyłączona nie została.

Azotan srebra otrzymać można rozpuszczając srebro czyste w nadmiarze kwasu azotnego i poddając plyn parowaniu. Zamiast czystego srebra, można użyć srebra używanego w sztukach, które jest spiżem srebra z miedzią. Spiż ten, traktowany kwasem azotnym, daje roztwór niebieski, zawierający w sobie azotan miedzi i azotan srebra.

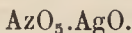
Plyn paruje się do suchości, a osad ogrzewa do stopienia; w tej temperaturze, azotan srebra żadnej nie ulega zmianie, azotan zaś miedzi rozkłada się. Rozkład zupełny tej soli po tem się poznaje, że mała część osadu rozpuszczona w wodzie, za dodaniem amonii, nie barwi się już niebiesko. Skoro azotan miedzi rozłożył się całkowicie, osad się studzi, rozpuszcza w wodzie dla oddzielenia tleniku miedzi i paruje do krystalizacyi.

Azotan srebra łatwo się rozkłada w świetle pod wpływem materij organicznych. Tak kropla roztworu tej soli na powierzchni skóry, daje plamę czerwono-brunatną. Z tej własności korzystają przy znaczeniu bielizny.

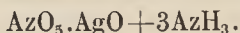
Gotując roztwór azotanu srebra ze srebrem w drobnym bardzo proszku, takim naprzykład, jaki się przez strącenie otrzymuje, rozpuścimy znaczną ilość srebra. W tym razie, tworzą się prawdopodobnie związki podobne do tych, ja-

kich dostarcza azotan ołowiu traktowany na gorąco ołowiem metalicznym (§ 840).

Skład azotanu srebra wyraża się wzorem:

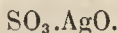


Sól ta rozpuszcza się w amonii i tworzy związek krystaliczny, którego skład wyraża się wzorem

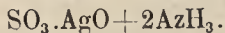


SIARCZAN SREBRA. R=156 lub 1950,0.

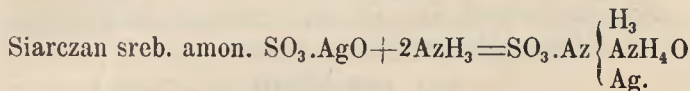
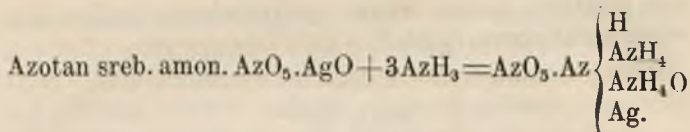
§ 913. *Siarczan srebra* otrzymuje się gotując srebro metaliczne ze stężonym kwasem siarczanym; kwas siarkawy wydziela się, a jednocześnie osiada siarczan srebra pod postacią białego, krystalicznego proszku. Sól tę, jako mało rozpuszczalną, mianowicie na zimno, otrzymać przez podwójny rozkład można, dolewając kwasu siarczanego lub siarczanu sody do wrzącego roztworu azotanu srebra; przez ostudzenie roztworu osiadają małe kryształki słupowe.— Wrząca woda rozpuszcza go zaledwie  $\frac{1}{100}$ ; daleko mniej jest rozpuszczalny w wodzie zimnej. Skład jego wyraża się wzorem



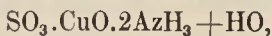
Sól ta łatwo się rozpuszcza w amonii; roztwór przez odparowanie osadza kryształy wzoru



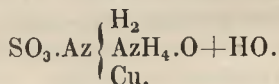
W siarczanie i azotanie srebra amoniakalnym, dopuścić można istnienie dwóch zasad szczególnych, pochodzących z tlenku amonu przez podstawienie amonu i srebra za równą liczbę równoważników wodoru. Sole te wtedy następującym sposobem odwzorować by można



Druga z tych zasad podobną jest do téj, jaką zawiera siarczan miedzi amoniakalny, którego skład wyraża się wzorem



a który w sposób następujący wyrazić można



#### F O T O G R A F I A.

§ 914. Od końca przeszłego wieku, fizycy zajmowali się badaniem sposobów, jakimiby można utrwalić na rozmaitych powierzchniach świetne obrazy, jakie promienie światła tworzą wchodząc przez wązki otwór do ciemni optycznej (kamery obskury). H. Davy z jednej a Charles z drugiej strony, korzystając z ciekawej własności czernienia w świetle, jaką niektóre sole srebra posiadają, zdołali na téj zasadzie otrzymać istotne obrazy fotograficzne, które wszelako żadnej nie posiadały trwałości. W rzeczy samój, uczeni ci nie wiedzieli wówczas, że pewne odczynniki rozpuszczają nie zmienione przez światło sole srebra, a nie działają wcale na też same sole przez światło rozłożone, nie byli więc w stanie na otrzymanym obrazie, oddzielić części niezmienionych, tworzących światła, od części zmie-



nionych, tworzących cienie; pod wpływem więc światła pierwsze barwiły się następnie i przybierały odcień drugich.

Dziś, dzięki usiłowaniom mnogich badaczy, a mianowicie Nicefora Niepce i Daguierre'a, zadanie niedostępne dla H. Davy i Charles'a, zostało całkowicie rozwiązane. Obecnie umiemy otrzymywać w ciemni optycznej obraz *utrwalone*, to jest pozbawione nadmiaru materii wrażliwej, a ogół postępowań, za pomocą których cel się ten osiąga, stanowi *fotografię*, która z dniem każdym nowiej ważności i nowego rozwoju nabiera.

§ 915. Pierwsze kroki na tej drodze winniśmy Niceforowi Niepce; próby jego, których ważność od niewielu lat dopiero uznaną została, sięgają 1814 roku. W tej epoce, genialny wynalazca zajmował się nietylko utrwaleniem obrazów w ciemni optycznej, ale nadto i otrzymaniem ich na blachach metalicznych tak, aby po wyźłobieniu chemicznymi sposobami, można je było użyć do odbicia. Nicefor Niepce nie używał wcale soli srebra, starał się on korzystać z własności asfaltu, który w niezmiennym będąc stanie, rozpuszcza się w olejku lawendowym, a nie rozpuszcza się wcale, jeżeli światło słoneczne poprzednio na żywicę tę działało. Na blaszce więc metalicznej, cynowej naprzykład, kładł warstwę asfaltu rozpuszczonego w olejku, pozwalał się temu ostatniemu ulotnić, pokrywał blaszkę sztychem, rysunkiem, przedmiotem wreszcie jakimkolwiek, przedstawiającym światła i cienie. Światło przechodząc przez jasne części rysunku, działało na asfalt leżący w odpowiednich punktach, a w miejscach ciemnych pozostawało bez działania. Taką blaszkę zanurzał następnie w olejku lawendowym; wtedy obraz się *utrwał* przez rozpuszczenie żywicy przez słońce niezmienną. Przemysławiając dalej obraz kwasem chlorowodnym, Niepce rozpuszczał metal w miejscach nie pokrytych asfaltem i tym sposobem otrzymywał blachę rytowaną, którą trzeba było tylko napuścić tuszem i odbić jako rycinę. Na ostatnich wystawach fotograficznych znajdowały się ryciny otrzymane w 1827 przez Niepce'a

tym sposobem, nie ustępujące w niczem rycinom heliograficznym późniejszemi sposobami otrzymany.

W tym samym czasie, kiedy tak ważne prace Niepce'a dokonywały się wśród głębokiej tajemnicy, inny badacz, Daguerre, dążąc do tego samego celu, jakkolwiek inną nieco drogą, starał się utrwaląc obrazy ciemni optycznej za pomocą soli srebra i otrzymywał, jeżeli nie tak stanowcze, jak Niepce, wypadki, przynajmniej nie mniej uwagi godne. Wypadkową okolicznością zbliżeni, Niepce i Daguerre stowarzyszyli się naukowo i handlowo, połączyli wspólne usiłowania, a z ich stowarzyszenia wypłynął dagerotyp. Nowy fakt został w 1839 ogłoszony publicznie przez samego Daguerre'a, bo Niepce na sześć lat przed tém umarł.

§ 916. Dagerrotyp opiera się na zmianach, jakim chlorek, bromek i jodek srebra ulegają pod wpływem światła. Związki te, otrzymane na samejże blasze, na której obraz otrzymać mamy, rozłożone przez wpływ światła, stają się nierozpuszczalnemi w zwykłych swych rozczynnikach i pozostawiają na blasze zwykle niewidzialny osad odpowiadający światłym miejscom przedmiotu. Jeżeli blachę podobną przez kilka chwil tylko wystawimy na parę rtęciową, to rtęć łączy się z osadem, nie tykając niezmiennych soli srebra odpowiadających miejscom ciemnym, a z kontrastu pomiędzy białą barwą ortęci a srebrem zczernioném powstaje obraz, będący rzetelném odbiciem przedmiotu.

§ 920. Obok dagerotypu stanęły niebawem po jego odkryciu inne sposoby, opierające się na tych samych zasadach chemicznych; sposoby te daleko korzystniejsze w użyciu, usunęły całkowicie ów pierwiastkowy. Wśród nich na pierwszym miejscu stają metoda fotografowania na papierze P. Talbot (1840), metoda opierająca się na użyciu kolloidum P. Legray i na użyciu białka P. Niepce de Saint Victor. W trzech tych metodach, jak niemniej i w innych pochodnych, z materyą, na której się obraz ma otrzymać, z papierem, kolloidum czy białkiem, łączy się nierozpuszczalna i wrażliwa sól srebra, zwykle jodek. Tak przygo-

towana, *czuła* jak mówią, powierzchnia, wstawia się w ognisko ciemni optycznej opatrzonej soczewkami zbierającymi znaczną ilość światła na małej powierzchni. Pod wpływem światła, jodek srebra ulega zmianie, która jawnie nie występuje; ale jeżeli tym sposobem zmienioną powierzchnię zanurzymy w roztwór redukujący, jak w kwas galasowy, pyrogłasowy, siarczan tlenku żelaza i t. p. zmiana jej jaw występuje i obraz się tworzy. Tylko w tym razie jak łatwo zrozumieć, obraz jest odwrotny, czyli że na nim to jest ciemne, co w przyrodzie jest jasne i naodwrot: jednem słowem, obraz jest *ujemny*.

Chcąc zużytkować ten ujemny obraz, potrzeba przeprowadzić drugi szereg robót; *utrwalisz* go, tak jak obraz Niepce'a lub Daguerre'a, umieszcza się go w ramce wraz z nałożonym nań papierem, pokrytym chlorkiem srebra i wystawia na działanie światła. Łatwo pojąć, co się wtedy stanie: otrzymujemy tu drugi obraz, odwrotny względem pierwszego, *ujemnego*, a więc obraz *dodatni*, czyli obraz przedmiotu we właściwem jego położeniu.

Na tych zasadach opierają się w ogólności sposoby fotograficzne; obecnie, obrazy na blasze, czyli dagerrotypy rzadko się już otrzymują; zwykle robią się obrazy na papierze lub kolloodium, mają one bowiem niezaprzeczoną wyższość w tém mianowicie, że z jednego obrazu ujemnego można otrzymać nieograniczoną liczbę obrazów dodatnich.

Przebiegniemy tu w kilku słowach postępowanie wedle rozmaitych metod.

§ 921. 1) *Dagerrotyp czyli fotografia na blasze*. Blacha platerowana srebrem, doskonale oczyszczona i wypolerowana, wystawia się w osobnej skrzynce na działanie pary bromu i jodu. Wystawienie to z kolei na działanie naprzód jednej, potem drugiej pary, trwa czas bardzo krótki, Tworzy się tym sposobem jodek i bromek srebra. Sam jodek wystarczy do utworzenia obrazu, ale bromek jako wrażliwszy na światło, daje obraz w czasie daleko krótszym. Wtedy blachę wstawia się w ognisko soczewki umieszczonej w cie-

mni optycznej; a skoro uległa już wpływowi światła, wyjmujesz się. Żadnego wtedy obrazu, wyjąwszy pewnych rzadkich wypadków, nie widać na blasze; pomimo tego jednak, w miejscach oświetlonych nastąpiła zmiana; jodek i bromek uległy rozkładowi, jod i brom został uwolniony, a mała ilość srebra pozostała w stanie metalicznym. Dla *pojawięcia* obrazu, wystawia się blachę na parę rtęciową, tworzącą, jakęśmy wyżej widzieli, światła, a następnie obraz *utrwała* się, przez zanurzenie go w roztwór podsiarkonu sody, który rozpuszcza jodek i bromek srebra, nie tykając reszty. Obraz wtedy jest gotów; większą jeszcze trwałość nadać mu można, a zarazem i odcień przyjemniejszy, ogrzewając go chwil kilka w zetknięciu z roztworem niektórych soli złota, a mianowicie z podsiarkonem złota i sody.

Tym sposobem otrzymane blachy przedstawiają zawsze połysk metaliczny nieprzyjemny; zanurzają je więc jeszcze w roztwór chlorku rtęci.

2) *Fotografia na papierze*. Papier naprzód robi się przezroczystym; w tym celu, napaja się go gorącym białym woskiem. bacząc na to, aby nie użyć wosku ani za wiele, ani za mało; następnie zanurza się go w roztwór (a) utworzony z 50 grammów jodku i 5 grammów bromku potasu na litr wody, i pozostawia w nim około godziny, ażeby dobrze nasiąkł roztworem, do którego dodają często cukru mlecznego dla nadania większej gęstości. Wyjęty i wysuszony papier, kładzie się na kilka minut w roztwór srebra, utworzony z 80 grammów azotanu srebra i 100 grammów krystalicznego kwasu octowego na litr wody. Następnie kilkakrotnie się przemywa dla oddzielenia rozpuszczalnych soli srebra, suszy i wstawia w ognisko optycznej ciemni. Tu zachodzi takie same działanie, jakie widzieliśmy przy jodowanych blaszkach srebrnych; część jodku srebra redukuje

(a) Przepisów na podobne roztwory, jak niemniej na jakość i ilość używanych materyj, istnieje bardzo wiele.



się, ale obraz jest niewidzialny. Pojawienie obrazu otrzymuje się przy pomocy roztworu kwasu galasowego (1 gram na litr) do którego dodano nieco azotanu srebra i kwasu octowego; wreszcie obraz się utrwała w stężonym roztworze podsiarkonu sody.

*Fotografia na kolloodium.* Kolloodium używane do fotografii, przedstawia skład bardzo rozmaity; ilość wysokoku, eteru, bawełny strzelniczej, temperatura, przy której ta ostatnia się otrzymuje, bywają nader rozmaite, wedle bowiem rozmaitych okoliczności, otrzymują się bardzo rozmaite rezultata. Do gotowego kolloodium dodają jodków, bromków rozmaitych zasad, a głównie potasu, cynku kadmu i t. p. i bromowodanu amonii; ilość tych związków, ich jakość, są różne wedle gustu i przyzwyczajenia każdego fotografa. W każdym razie, na bardzo czystą tafłę szklaną, nalewa się pewna ilość *jodowanego kolloodium*, cokolwiek większa, niż potrzeba do pokrycia całej tafli, nadmiarowi pozwala się ociec dowolnie, a pozostawiwszy tafłę przez kilka sekund w powietrzu dla tego, żeby kolloodium dobrze do szkła przystało. zanurza się ją w kąpiel 7 lub 8 procentową azotanu srebra. Warstwa staje się wtedy mleczno-żółtawą w skutek utworzenia nierozpuszczalnych soli srebra; wstawia się ją w ognisko jeszcze wilgotną i pokrytą nadmiarem azotanu srebra, a obraz wykrywa albo kwasem galasowym lub pyrogalasowym, albo roztworem siarczanu tlenku żelaza. Utrwalenie dokonywa się albo podsiarkonem sody, albo cyankiem potasu.

Tym sposobem kollodiowane tafle, bardzo krótko wrażliwemi pozostają; skoro tylko wyschną, przestają być czułemi na działanie światła. Przemysławając je dla pozbawienia nadmiaru azotanu, a następnie pokrywając białkiem, galaretą, śluzami, lub materyami hygrometrycznymi, miodem, gliceryną i t. p. potrafiąno utrzymać w nich wrażliwość nawet przez wiele miesięcy.

*Fotografia na białku.* Metoda ta, w zasadzie, jest zupełnie podobna do roboty na kolloodium: to więc, cośmy

tam powiedzieli i tu w zupełności zastosować się daje. Białko z jaja ubija się na pianę, w której rozpuszcza się jodki rozpuszczalne; skoro piana opadła, masę naprowadza się na czystą taflę szklaną i suszy; następnie robi się ją wrażliwą i postępuje zupełnie tak samo, jak przy kolloidum.

*Obrazy dodatnie.* Przygotowanie obrazów dodatnich opiera się na rozkładzie chlorku srebra światłem; ale dla otrzymania zadowalniających obrazów, obecność związku tego nie wystarcza i według świeżych badań (a) potrzeba, ażeby na papierze, na którym ma się obraz utworzyć, obok chlorku srebra znajdowała się materya organiczna, jak np. białko, galareta, mączka, i nadmiar azotanu srebra. Dla zadosyć uczynienia tym warunkom, bierze się papier mocno klejony, a czasami nawet pociągany umyślnie warstwą kleju, i zanurza w roztworze chlorku sodu; można również soli kuchennój dodać do kleju, którym papier się pociąga. Skoro jednym czy drugim sposobem papier należycie chlorkiem alkalicznym napojony został, suszy go się a następnie zanurza w 15 procentowym roztworze azotanu srebra. Po wyschnięciu, wkłada się go w ramę wraz z obrazem ujemnym i wystawia na światło. Skoro obraz się odbije, utrwalą się go albo amonią, albo podsiarkonem sody. W zetknięciu jednak z temi ostatniemi płynami, obraz nabywa nieprzyjemnego czerwonego odcienia, dla usunięcia go, obraz utrwalaony zanurza się w roztwór złota rozmaitego składu, ale zawierający zawsze 1 gram złota na litr wody. Wtedy następuje rozkład chemiczny, na związku srebra nadającym czerwoną barwę obrazowi osadza się związek złota, którego barwa wedle grubości warstwy, może być różna, od purpurowej do czarnej i błękitnej; od tego to ostatniego odczynu, zależą rozmaite odcienia właściwe obrazom fotograficznym.

(a) *Davanne i Girard.* Étude générale des épreuves positives (Bulletin de la société de Photographie, tomy III, IV i V.)

## DOBYWANIE SREBRA.

§ 922. Srebro w przyrodzie najpospoliciej znajduje się w stanie siarku, albo wolnego, albo połączonego lub zmieszanego z siarkiem miedzi, ołowiu, żelaza, arsenu, antymonu i t. p., a wszystko rozsiane w skałach kwarcowych. Dla obrabiania rud srebrnych używać można dwóch różnych sposobów, a mianowicie: kupellacyi i chlorowania.

Pierwszy używa się przy galenach; wskazaliśmy go treściwie mówiąc o dozywaniu ołowiu w § 848; tu go więc pominiemy.

Sposób chlorowania ma na celu zamienienie siarku srebra w chlorek; następnie chlorek ten się rozkłada, albo rtęcią, która rozdzielając dwa pierwiastki związku, z chlorem tworzy chlorek, a ze srebrem ortęć, z której metal przez przepędzenie się otrzymuje, albo żelazem, które łączy się z chlorem a srebro strąca. Klóćąc masę z rtęcią, srebro całkowicie się rozpuszcza i może być jak wprzód oddzielone przez przepędzenie.

Pierwszy sposób, używany w Ameryce, odbywa się zawsze na zimno, chlorowanie i ortęcianie współcześnie się dokonywa. W drugim sposobie, zwanym *metodą saską*, używanym w Frejbergu, robota odbywa się na gorąco; a nadto chlorowanie i ortęcianie stanowią dwie oddzielne roboty.

§ 923. Dla otrzymania srebra metodą amerykańską, proszkuje się naprzód bardzo drobno rudę i robi się z niej kupy zawierające od 500 do 600 centnarów na kamiennym pokładzie. Materya wilgoci się wodą, dodaje do niej kilka procentów soli kuchennój, a następnie depcze kołmi dla ujednorodnienia. Po kilku dniach, dodaje się około 1 procentu wyprażonego pirytu miedzianego, który działa tylko swoim siarczanem miedzi; znowu masę całą depcze i dodaje pierwszą ilość rtęci.

Robotnik z pozoru jaki metal przybiera, sądzi o postępie ortęciania. Jeżeli powierzchnia téj ortęci przybiera barwę szarawą i jeżeli metal łatwo się skupia, robota dobrze postępuje. Jeżeli rtęć z trudnością się łączy i barwa jéj jest ciemna, jest to znakiem nadmiaru pirytu i wtedy potrzeba dodać niewielką ilość wapna dla zubożenia szkodliwego wpływu. Jeżeli przeciwnie, rtęć całą swoją płynność zachowuje, to dowodzi, że ortęcianie nie następuje i w tym razie trzeba dodać pirytu. Po upływie piętnastu do trzydziestu dni dodaje się drugą, a następnie trzecią ilość rtęci; poczem przystępuje do płukania, mającego na celu oddzielenie ortęci od obcych domieszek, Ortec ciekłą cedzi się przez grube płótno, a ortec stałą w płótnach zawartą poddaje przepędzeniu. W tym sposobie traci się około 130 kilogramów rtęci na każde 100 kilogrammów otrzymanego srebra.

§ 924. Tcoryą tego postępowania w ten sposób skreslić można: Chlorek sodu i siarczan miedzi rozkładają się wzajemnie i tworzą siarczan sodu i chlornik miedzi: ten ostatni połowę swego chloru ustępuje srebru, które w stanie wolnym może się w rudzie znajdować i przeprowadza je w chlorek. Działaniem swoim na siarek srebra, tworzy on siarek miedzi i nową ilość chlorku srebra; sól kuchenna obecnością swoją ułatwia te rozmaite odczyny. W rzeczy saméj, rozpuszczając chlorek srebra, ułatwia rozkład jego rtęcią; rozpuszczając chlorek miedzi, podnosi redukcyjne jego własności.

Chlornik więc miedzi przemienia srebro w chlorek, ustępując połowę swego chloru; sprowadzony do stanu chlorku, działa na chlorek srebra i uwalnia zeń metal; rtęć zaś z wolnym srebrem daje bezpośrednio związek, a pośrednio ze srebrem znajdującym się w postaci chlorku, rozkładając stopniowo ten ostatni.

Sposób ten użyty był po raz pierwszy w 1557 przez Bartłomieja de Medina i używa się dziś jeszcze, pomimo wad, jakie przedstawia. Wiele robiono usiłowań bądź dla zmie-



nienia go w niektórych częściach, bądź całkowicie, ale dotąd żadne z nich pomyślnym skutkiem uwieńczone nie zostało. Sposób ten tém się odznacza, iż niepotrzeba doń żadnego paliwa, ale za to ma wielką wadę, bo przy nim traci się bardzo wielka ilość rtęci.

§ 925. W metodzie saskiej, podobnie jak w metodzie amerykańskiej, chodzi o zamianę rud srebrnych w chlorek; dla dokonania tego, rudy sproszkowane praży się z 10 procentami na wagę soli kuchennej; dodając pewną ilość pirytu żelaznego w razie jeżeli go w rudzie niema. Współczesnym działaniem ciepła i powietrza, siarki zmieniają się naprzód w siarczany, następnie rozkładają się dając kwas siarkawy i siarczany; ten ostatni działa na chlorek sodu i wydziela kwas chlorowodorny, który zmienia metale w chloroki. Masę wyprażoną proszkuje się następnie, wprowadza do beczek drewnianych wzmocnionych obręczami i poprzecznicami żelaznemi; beczki te, do których wlewa się wody w ilości wyrównywającej trzeciej części na wagę rudy wyprażonej i wkłada dziesiątą część na wagę blachy żelaznej w kawałkach, wprowadzają się w ruch za pomocą stosownego mechanizmu. Z początku przez dwie godziny obraca się je powoli, poczem ogląda się gęstość materji w beczkach zawartej. Jeżeli ciasto to zbyt jest gęste, dodaje się doń wody; jeżeli jest zbyt rzadkie, dodaje się stosowną ilość prażonej rudy. Drugi ten okres roboty, ma na celu zamianę chlorniku żelaza w chlorek, która następując później kosztem rtęci, sprowadzałaby niepotrzebną stratę. Do każdej następnie beczki wlewa się waga rtęci równa połowie wagi rudy i przyrząd w ruch się wprawia. Po dwudziestu godzinach, zatrzymują się beczki, napełniają całkowicie wodą i znowu w ruch puszczają, zmniejszając wszelako szybkość obrotu. Ortec wtedy łatwo oddziela się od ciasta, które płynniejszym się stało. Ortec się spuszcza następnie z beczek czopem, przemywa i wlewa w workowe płócienne cedzidła.

Rtec płynna przecieka, a ortec ciastowata pozostająca

zawiera około 5 części rtęci na 1 część srebra. Ortecę ta następnie ogrzewa się stosownie dla ulotnienia rtęci.

Żelazo ważną odgrywa w metodzie saskiej rolę; ułatwia ono ortęcianie rozkładając chlorek srebra; bez wpływu metalu tego, rtęć byłaby jak w metodzie amerykańskiej czynnikiem redukcyjnym, a ztąd wynikłaby strata czasu i rtęci. Wydatek srebra jest znaczniejszy; wszelako metoda ta nie daje się zastosować w hutnictwie nowego świata z powodu rzadkości materiału opałowego.

§ 926. Od kilku lat i w niektórych tylko miejscowościach rudy srebra traktują na drodze mokrej bez udziału rtęci; ale roboty te odbywają się na małą skalę i niewielką wagność przedstawiają, abyśmy tu w szczególności wchodzić mieli.

#### SPIŻE SREBRA

§ 927. Srebro rzadko się samo używa; w rzeczy samej, z powodu jego miękkości, naczynia i monety lub medale z czystego robione metalu, gięłyby się i zużywały bardzo szybko przez tarcie.

Łącząc się z niektórymi metalami, srebro tworzy spiże, z których wiele korzysta się w sztukach.

Chrom, żelazo i kobalt topione ze srebrem, dają masę jednorodną, ale w czasie krzepnięcia metale się rozdzielają i tworzą dwie materye wedle swych względnych gęstości.

Spiże platyny i srebra mniej są białe i mniej ciągle od srebra; kwas azotny rozpuszcza tylko ślady platyny, chyba i złoto w spiżu się znajduje.

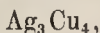
Jeżeli nalejemy w kieliszek rtęci, a na wierzch rozcieńczonego roztworu azotanu srebra, srebro wydziela się stopniowo łącząc się z rtęcią, z którą tworzy ortecę foremnie krystaliczną, nazywaną przez dawnych chemików *drzewem Dyany*.

Ze wszystkich metalów, srebro z miedzią tworzy najważniejsze spiże. Spiże te idą na wyrób monet i rozmaitych przedmiotów złotniczych. Dodanie miedzi do srebra ma na celu zrobienie go twardszém i mniej zmienném.

Spiże najpospoliciej używane we Francyi, mają skład następujący:

	Srebra	Miedzi	Dopuszczalność.
Monety . . . . .	900	100	$\frac{2}{1000}$
Medale . . . . .	950	50	$\frac{3}{1000}$
Naczynia srebrne .	950	50	$\frac{3}{1000}$
Wyroby jubilerskie .	800	200	$\frac{3}{1000}$

P. Levol w ważnej swój pracy nad spiżami srebra i miedzi okazał, że żaden ze spiżów używanych w sztukach, nie posiada jednorodnego składu. Przekonał się on, że ze wszystkich związków, jakie dwa te metale tworzyć mogą, jeden tylko przedstawia zupełną jednorodność; związek ten odpowiada wzorowi



i zawiera na 1000 części, 718,9 czystego srebra.

§ 928. Ponieważ srebro przedstawia dosyć znaczną wartość handlową, pojmujemy więc, z jaką skwapliwością szukano sposobów, za pomocą których możnaby bardzo przybliżenie oznaczać ilość srebra zawartego w spiżu srebrnym.

Rozbiór spiżów srebra i miedzi odbywa się dwoma sposobami: pierwszy odbywa się drogą suchą i zowie się *kupellacyą*; drugi opiera się na strącaniu srebra z jego rozтворów i nosi nazwę *drogi mokrej*.

Rozbiór za pomocą kupellacyi, opiera się na własności srebra, że metal ten nie utlenia się w powietrzu przy temperaturze swój topliwości i w parę widocznie nie przechodzi, kiedy miedź w tych samych okolicznościach całkowicie się utlenia. Dla oddzielenia jednak całkowitego miedzi w postaci tlenku, potrzeba dodać ołowiu, który pod współczesnym wpływem ciepła i powietrza, przechodzi w glejte,

która rozpuszcza w sobie tlenek miedzi. Robota odbywa się w małej miseczce z fosforanu wapna (fig. 201), która się

Fig. 201. zowie *kupellą*. Tlenek ołowiu wsiąka w kupellę, zabierając z sobą utworzony tlenek miedzi, a srebro w stanie metalicznym pozostaje na kupelli pod postacią guzika.



Ilość ołowiu jaką się do spiżu dodaje, tém musi być większa, im miedzi w nim jest więcej. Potrzeba w rzeczy samej, aby glejta rozpuściwszy tlenek miedzi współcześnie się z nią tworzący, była dosyć jeszcze płynną dla wsiąknięcia w kupellę. inaczéj glejta pokrywałaby metal: utlenienie więc przerwanémby zostało i próba nie udałaby się.



Próba przez kupellacyą odbywa się zwykle z 1 grammem spiżu. Doświadczenie okazało, że stosownie do próby, do grammu spiżu dodawać należy następujące wagi ołowiu:

Próba spiżu.	Ołów potrzebny na 1 gram spiżu. gr
Srebro próby 1000 . . . . .	0,5
— 950 . . . . .	3,0
— 900 . . . . .	7,0
— 800 . . . . .	10,0
— 700 . . . . .	12,0
— 600 . . . . .	14,0
— 500 . . . . .	} 16 do 17
— 400 . . . . .	
— 300 . . . . .	
— 200 . . . . .	
— 100 . . . . .	

§ 929. Ilość srebra w spiżu, którego ściśle miano oznaczyć chcemy, dochodzi się zwykle przybliżenie za pomocą próby dziesiątnej, to jest: kupellując 0<sup>gr</sup>,100 spiżu z 1 grammem ołowiu. Przy rozbiórce więc, do grammu spiżu wziętego do próby, dodaje się wagę ołowiu wskazaną poprzedzającą tablicą. Jeśli chodzi np. o rozbiór monety, to do



kupelli ogrzanej do czerwoności, wkłada się 7 grammów ołowiu, a następnie gram spiżu zawiniętego w papier.

Kupellacya odbywa się w osobnym piecu, zwanym *piecem kupellowym*, który jest zwyczajnym piecem rewerberowym (fig. 202), w którym znajdujesię mufla (fig 203) za-

Fig. 202.

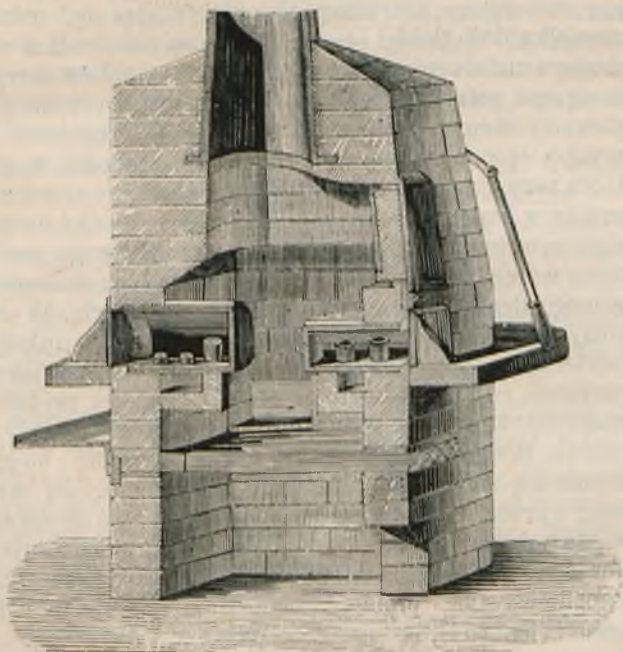


Fig. 203.



wierająca kupelle. Masa ta jest gliniana i ma formę półwalcową. Otwarta z przodu, koniec przeciwny ma zamknięty. Małe podługne szpary, umieszczone po bo-

kach, pozwalają powietrzu wchodzić do wnętrza. Dla zwiększenia ciągu, zwykle sklepienie pieca przedłuża się walcem z blachy żelaznej.

Piec wypełnia się koksem rozżarzoną, a kupelle przeznaczone do próby wstawia w mufłę; skoro zaś przybrały stosowną temperaturę, kładzie się w nie ilość ołowiu powyższą tablicą wskazana. Skoro metal całkowicie się roztopi, wkłada się doń przy pomocy szczypców gram spiżu w papier zawiniętego, który to papier rozkładając się, redukuje niewielką ilość tlenku ołowiu, jakaby na powierzchni roztopionego metalu unosić się mogła. Tym sposobem otrzymuje się spiż potrójny, ciekły przy temperaturze muffi. Pozostawiony samemu sobie w tej utleniającej atmosferze, spiż szybko się zmienia, ołów się utlenia i przechodzi w gletję, która rozpuszcza tlenek miedzi współcześnie utworzony i wsiąka w kupellę, srebro zaś pod postacią guzika metalicznego pozostaje. Podczas całego ciągu utleniania, powierzchnia metalu pokrywa się powłózką i małymi kulkami stopionego tlenku, biegającymi z wielką szybkością. W chwili, kiedy ostatnie ślady utleniających się metalów nikną, na powierzchni guzika metalicznego objawia się zjawisko tęczowania, po którym wkrótce *błysk* następuje; po tym poznaje się, że robota jest ukończona. Potrzeba wtedy stopniowo przybliżać kupellę ku otworowi muffi; bo gdyby ostudzenie zbyt szybko nastąpiło, srebro mogłoby wyprysnąć i próba by się nie udała. Łatwo poznać to zjawisko, wtedy bowiem guzik na swojej powierzchni przedstawia nierówności, naksztalt jakichś roślinnych wyrostków. Skoro kupelle ostygną, probierz porządkiem wstawia je w przegródki (fig. 204),

Fig. 204.



błyszczącą.

Próba dobra powinna przedstawiać cechy następujące: guzik powinien lekko przylegać do kupelli, powierzchnia jego dotykająca kupelli, powinna być matową, a powierzchnia górna gładką i

Temperatura pieca wielki wpływ na kupellacją wywiera; chociaż jednak robota w najlepszych warunkach dokonana została, zawsze guziki probiercze nie dają ścisłego miana spiżu srebra i miedzi; dają one stale miano niższe o 1 do 5 tysięcznych, stosownie do temperatury i mian rozmaitych. Ta to niedokładność sposobu kupellacyjnego spowodowała użycie tablicy kompensacyjnej, wyrażającej w tysięcznych część tylko straty na srebrze, kupelle bowiem zawierają prawie dwa razy więcej, niż strata otrzymana. W rzeczy samej, guziki probiercze nie mogą być nigdy doskonale oczyszczone i zawierają zawsze pewną ilość miedzi i ołowiu, która przedstawia połowę rzeczywistej straty otrzymanej podczas kupellacji.

Dla uniknięcia tej to właśnie niedogodności, Gay-Lussac w 1828 r. trafił na myśl szczęśliwą zastąpienia próby kupellacyjnej drogą mokrą, która pozwala ze ścisłością prawie do jednej dwutysięcznej, oznaczyć ilość srebra zawartą w danym spiżu.

§ 930. Sposób ten prosty i ścisły, opiera się zarazem na nierozpuszczalności chlorku srebra. na rozpuszczalności chlorku miedzi i na użyciu płynów mianowanych.

Jeżeli rozpuścimy czyste srebro w kwasie azotnym i do płynu tego dolejemy w niewielkim nadmiarze roztworu chlorku sodu, to wszystko srebro się strąca. Jeżeli czyste srebro zastąpimy spiżem jego z miedzią, to takie same zjawisko ma miejsce; srebro całkowicie się strąca, byle tylko chlorek sodu użyty był w stosownej ilości; miedź zaś wszystka w płynie pozostaje.

Bezpośrednie doświadczenie, jak niemniej rachunek równoważników okazują nam, że dla strącenia 1 gramu czystego srebra, potrzeba użyć  $0^{gr},541$  chlorku sodu również czystego. Jeżeli więc rozpuścimy 1 gram spiżu monetowego w nadmiarze kwasu azotnego i dodamy do roztworu tę samą ilość chlorku sodu, pozostanie w płynie  $0^{gr},0541$  chlorku niezmienionego, jeżeli rzeczywiście miano spiżu jest  $\frac{900}{1000}$ . Ażeby waga  $0^{gr},541$  soli kuchennej całkowicie się

zużyła, potrzeba więc wziąć taką wagę spiżu pewnego miana, aby ta zawierała w sobie 1 gramm czystego srebra.

Weźmy za przykład spiż monetarny: wiemy, że miano wymagane prawem, jest  $\frac{900}{1000}$  z dopuszczalnością  $\frac{2}{1000}$  wyżej lub niżej; wynika więc ztąd, że spiż, ażeby był dopuszczony, nie może być niższy od  $\frac{898}{1000}$ . Przypuśćmy na chwilę, że miano jego jest tylko  $\frac{897}{1000}$ ; w tym razie rachunek nam okazuje, że potrzeba z takiego spiżu wziąć

$$\frac{1000}{897} = 1^{\text{gr}}, 1148$$

ażeby zawierał ściśle 1 gram czystego srebra. Jeżeli więc tę wagę spiżu rozpuścimy w 5 do 6 grammach kwasu azotnego i dodamy do płynu roztworu chlorku sodu, zawierającego 0<sup>gr</sup>,541 téj materyi, to w płynie nie powinno pozostać śladu srebra, ani chlorku sodu; bo obadwa te ciała znajdują się w takim stosunku, że rozkład jest zupełny.

§ 931. Dla wyznaczenia miana tego z całą możliwą dokładnością, w mennicach przygotowują dwa roztwory słone, a mianowicie:

- 1) Roztwór normalny zawierający 0<sup>gr</sup>,541 chlorku sodu pod objętością 1 decylitru;
- 2) Roztwór dziesiętny zawierający tęż samą ilość chlorku sodu pod objętością 1 litru.

Wynika ztąd, że 1 centymetr sześcienny drugiego roztworu strąca ściśle 1 miligram srebra.

Prócz tego, przygotowuje się roztwór normalny srebra, zawierający w litrze 1 gramm czystego srebra rozpuszczonego w nadmiarze kwasu azotnego. Jeżeli chodzi o zrobienie próby pieniądza, odważa się z niego 1<sup>gr</sup>,1148, kładzie do flaszki obejmującej około  $\frac{1}{4}$  litra (fi.205), oblewa 5 do 6 grammami kwasu azotnego i ogrzewa w kąpieli piaskowej dla rozpuszczenia. Skoro pieniądz się rozpuścił, wdyma się w roztwór powietrze, dla odpędzenia dymów azotnych; następnie, za pomocą stale przytwierdzonej ssawki, wpuszcza weń 1 decylitr płynu normalnego, poczem silnie kłóci dla zgroma-



dzenia chlorku srebra i otrzymania płynu klarownego. Jeżeli miano jest wyższe od przypuszczanego, to płyn niezbędnie zawierać będzie jeszcze srebro, którego ilość oznaczyć można za pomocą płynu dziesiętnego. Dla dokonania tego, do przejaśnionego przez odstanie płynu, wpuszcza się 1 centymetr sześcienny płynu dziesiętnego, (fig. 206). Jeżeli męt następuje, klóci się roztwór dla przejaśnienia, a następnie doda-

Fig. 205.



je znowu jeden centymetr sześcienny i to powtarza się dopóty, dopóki dodanie nowego centymetru sześciennego nie

Fig. 206.



przestanie dawać najłżejszego nawet zamącenia. Przypuśmy, że czwarty jeszcze centymetr sześcienny dał lekki obłoczek w płynie, piąty zaś żadnej już nie wywołał w nim zmiany; oczywistą jest rzeczą, że poprzedni działał już tylko cząstkowo i służył połowicznie.

Przypuszczenie więc służące nam za punkt wyjścia nie było ściśle; w wadze 1<sup>gr</sup>,1148 spiżu rozpuszczonego w kwasie azotnym, nie tylko zawierał się 1 gram srebra, jak przypuszczaliśmy, ale 1<sup>gr</sup>,0035; miano więc spiżu wyznaczymy z następującej proporcji:

$$1,1148 : 1^{\text{gr}},0035 = 1000 : x \quad x = \frac{900,2}{1000}$$

Jeżeli pierwszy centymetr sześcienny płynu dziesiętnego nie dał żadnego mętu, to wnioskować należy, że miano ściśle jest  $\frac{897}{1000}$ , albo że jest niższe, a więc wtedy musi być odrzucone. Gdybyśmy jednak chcieli oznaczyć miano prawdziwe, potrzebaby postąpić w sposób następujący:

Należy zawsze unikać używania azotanu srebra dla ukończenia roboty i wyznaczenia miana; z tym bowiem odczynnikiem płyny bardzo trudno się przejaśniają i zawsze prawie wystawieni jesteśmy na otrzymanie niższego miana.

W razie więc, kiedy płyn przejaśniony niestrąca soli kuchennój roztworem dziesiętnym, nie należy nigdy kończyć roboty dodawaniem stopniowóm dziesiętnego płynu srebra po centymetrze sześciennym. Owszem, należy odrazu dodać 8 do 10 centymetrów sześciennych tego dziesiętnego płynu, ażeby potém powoli wracać można się było przy pomocy płynu dziesiętnego soli kuchennój i zakończyć próbę ostatnim tym odczynnikiem.

Przypuśmy, że potrzeba było w tym razie dodać stopniowo pięć podziałów solnego dziesiętnego płynu, to wniesiemy, że podział ostatni żadnego już nie miał udziału, a przedostatni tylko w połowie, tak, że w rzeczy samój w wadze 1,1148 spiżu poddanego rozbirowi było tylko 1<sup>gr</sup>—0,0035 czystego srebra, czyli 0<sup>gr</sup>,9965.

Ztąd jak poprzednio wyprowadzimy miano z proporecyi:

$$1^{\text{gr}},1148 : 0^{\text{gr}},9965 = 1000 : x; \quad x = \frac{894,8}{1000}$$

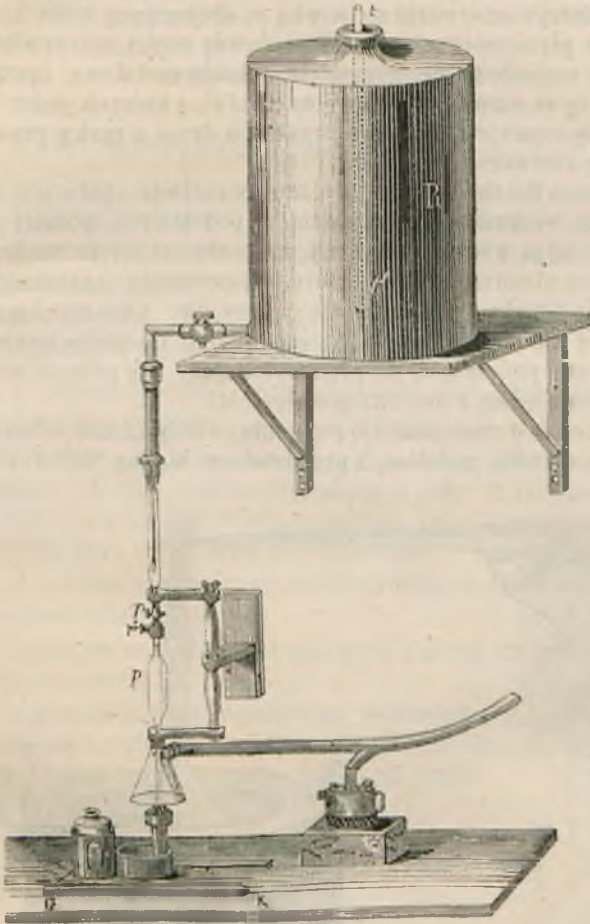
W razie jeżeli spiże srebra i miedzi poddawane próbie zawierają rtęć, to należy do poprzedniej metody lekką wprowadzić zmianę, podaną przez P. Levol.

Skoro przekonano się o obecności rtęci, co się poznaje po tém, że chlorek srebra nie barwi się pod wpływem światła, należy po rozpuszczeniu w kąpeli piaskowój wlać do fiaski 25 centymetrów sześciennych amonii gryzącej, rozwiedzionej równą objętością wody; następnie dodaje się jak zwykle za pomocą ssawki 100 centymetrów sześciennych normalnego płynu, nakoniec płyn nasycy kwasem octowym. Próba kończy się jak wyżej, roztworem solnym dziesiętnym. W tym razie chlorek srebra w świetle przybiera swoją zwykłą fioletową barwę.

Jeżeli chodzi o zrobienie wielu prób podobnych, co w men-

nicach miewa miejsce, używa się zbiornika obejmującego 100 litrów, w którym znajduje się plyn normalny (fig. 207).

Fig. 207.

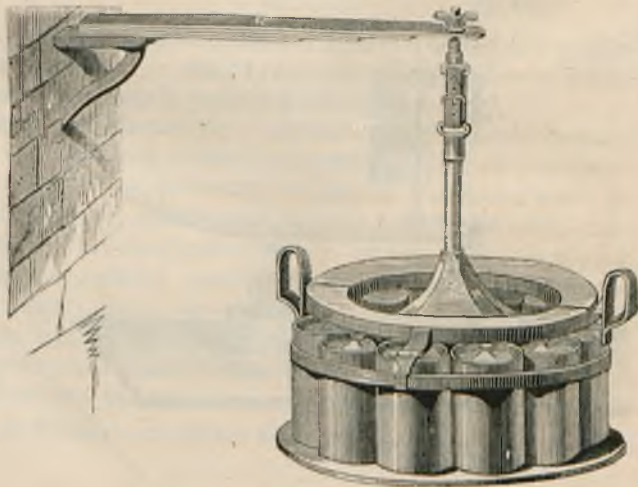


Zbiornik ten R, wewnątrz wybielony, ma pokrywę przeciwiącą się parowaniu, któreby zmieniło miano płynu; rurka tylko Mariotta  $tt'$  przepuszcza powietrze. Naczynie to, umieszczone w górnej części pracowni, łączy się za pomocą zakrzywionej rurki ze ssawką  $p$ , obejmującą ściśle 1 decylitr płynu normalnego. W pionowej części zakrzywionej rurki umieszcza się termometr. Osada metalowa, łącząca rurę tę ze ssawką, ma dwa kurki  $r$  i  $r'$ , z których jeden łączy się z powietrzem zewnętrznym, a drugi z rurką prowadzącą roztwór.

Skoro faszka zawierająca azotny roztwór spiżu jest już zimna, wstawia się ją w oddział C podstawy S, później posuwa się ją wzdłuż ramki GK, tak, aby jej szyjka znalazła się pod otworem ssawki, która jest przemyta i zamknięta. Wtedy ssawka wypróżnia się całkowicie. Ostatnia kropla zwykle się trzyma ssawki, ale się ją pomija, ssawka bowiem tak jest wymierzona, że płyn wylewający się pełnym strumieniem, ściśle 1 decylitr ma objętości.

Jeżeli jest wiele prób do zrobienia, wtedy faszki wstawiają się w jedną podstawę z przedziałami M. (fig. 208) zawie-

Fig. 28.





szoną na końcu sprężyny stalowej R. Po zatkaniu flaszki, probierz chwyta podstawę za ucho, wstrząsa nią przez kilka minut, aż do zupełnego wyjaśnienia płynów.

## CHARAKTERY SOLI SREBRA.

§ 932. Barwa żadna, jeżeli kwas jest bezbarwny. Smak metaliczny.

Roztwory ich dają:

Z potażem i sodą osad brunatno-oliwkowy tlenku srebra

Z amonią żadnego osadu;

Z węglanami alkalicznymi osad biały węglanu srebra rozpuszczalny w nadmiarze węglanu amonii;

Z siarkowodorem i siarkowodanami osad czarny siarku;

Z żelazocyankiem potasu osad biały;

Z kwasem chlorowodornym i chlorkami, osad biały twarogowy chlorku srebra czerniejący szybko w świetle i rozpuszczający się całkowicie w amonii; kwas bromowodorny i bromki dają również odczyn podobny.

Z jodkami rozpuszczalnymi osad żółty jodku srebra nierozpuszczalny w amonii.

Roztwory soli srebra strącają się blaszką cynkową, miedzianą i rtęcią.

Pod dmuchawką w płomieniu wewnętrznym, sole srebra zmieszane z węglanem sody, dają białe drobne guziki, świetne i kowalne bez żadnego nalotu na węglu.

**Z Ł O T O.** R.—98,18 lub 1227,25.

§ 933. Złoto, jakie w handlu napotykamy, nigdy nie jest czyste; ponieważ w czystym stanie niepodobna je używać dla wielkiej miękkości, przeto zwykle miesza się je z innymi metalami a głównie ze srebrem i miedzią. Rzadkość jego z jednej strony, a z drugiej piękna barwa i niezmiennialność, zjednała mu u alchemików miano króla metalów, metalu najdoskonalszego; ztąd mnogie usiłowania zmiany innych metalów w złoto.

W czystym stanie można go otrzymać z monet lub klejnotów; w tym celu, rozpuszcza się je w wodzie królewskiej, następnie roztwór paruje do suchości dla odpędzenia nadmiaru kwasu. Osad traktuje wodą zakwaszoną kwasem chlorowodornym, a po precedzeniu roztworu dla wydzielienia chlorku srebra, traktuje się go nadmiarem siarczanu tlenku żelaza. Złoto wtedy opada pod postacią brunatnego proszku; zlewa się płyn z wierzchu i nalewa kwasu chlorowodornego, który pozostawia na jakiś czas w zetknięciu z osadem. Zbiera się go nakoniec na sączku, przemywa, następnie topi z saletrą i boraksem w tyglu, na dnie którego zbiera się guzik metaliczny.

P. Levol radzi do roztworu złota dodawać nadmiaru chlorku antymonu rozpuszczonego w mieszaninie kwasu chlorowodornego i wody; złoto po kilku godzinach opada pod postacią małych blaszek szybko się skupiających. Osad się przemywa, jak poprzednio, kwasem chlorowodornym, następnie wodą przepędzoną, a potem topi z saletrą i boraksem.

§ 934. W czystym stanie, złoto posiada żółtą charakterystyczną barwę. Jest to najkowniejszy i najcięższy z metalów. 5 centygramów złota dają się wyciągnąć w drut mający 162 metrów długości. Można z niego zrobić blaszkę

na  $\frac{1}{10000}$  milimetra cienką. W tym stanie jest przezroczysty i przepuszcza światło zielone. Drut złoty na 64 centymetry długi, a mający  $\frac{3}{8}$  milimetra średnicy, znosi 8 kilogramów bez zerwania. Gęstość złota 19,5. Topi się w temperaturze około 1100 stopni termometru powietrznego. Można go ogrzać do najwyższej temperatury hutniczych pieców bez śladu ulotnienia; ale jeżeli wyładowywa się przez niego silną baterię elektryczną, albo umieści pomiędzy dwoma węglami kończącymi bieguny silnego stosu galwanicznego, to wtedy złoto ulatnia się do tego stopnia, że listek srebrny blisko umieszczony pozłaca się; arkusz papieru w tych samych znajdujący się okolicznościach, pokrywa się bardzo delikatnym proszkiem złota, barwiącym papier brązowo. Złoto może krystalizować przez stopienie; jeżeli powoli wielką masę złota studzić będziemy i zlejemy część płynną po zakrzepnięciu brzegów, to utworzone kryształy mają postać niskich czworościennych piramid. Złoto rodzime często natrafia się w wyraźnych kryształach.

Złoto drogą mokrą strącone, ma barwę brązową, która zmienia się jednak, stosownie do sposobu strącenia. Silnie ściśnione, spaja się jak żelazo i platyna. Stopione z boraksem jest bledsze, niż stopione z saletrą lub solą kuchenną.

Tlen nie działa w żadnej temperaturze na złoto. Siarkowodor go nie czerni. Kwas siarczany, kwas azotny i chlorowodorny nie zmieniają go wcale; dwa te ostatnie kwasy połączone w wedę królewską, rozpuszczają złoto bardzo łatwo i tworzą chlornik złota  $Au_2Cl_3$ . Jeżeli do kwasu chlorowodorowego dodamy materyi, która go chloru pozbawić może, jak na przykład dwutlenku manganu, tlenu ołowiu, to złoto się rozpuszcza. Chlor, brom, szybko nań działają, nawet na zimno; jod nań działa tylko bardzo słabo.

Alkali kaustyczne nań nie działają, nawet pod wpływem wysokięj temperatury, jeżeli tylko tlen nie wpływa; w tym bowiem razie tworzy się złotan.

Złoto bardzo rozdrobnione używa się do ozdoby szkła

lub porcelany. W tym stanie otrzymuje się je przez strącenie z roztworów siarczanu tlenku żelaza.

Pod postacią bardzo cienkich listków, używa się do złocenia na drzewie.

TLENEK ZŁOTA.  $R=204,36$  lub  $2559,50$ .

§ 935. Tlenek złota przygotowuje się traktując chlorek złota rozcieńczonym roztworem potażu gryzącego, unikając przytém podwyższenia temperatury. Tworzy się osad ciemno-fioletowy, który się oddziela przez odsączenie. Otrzymuje się go również dodając do azotanu tlenku rtęci roztworu chlorku złota, pozbawionego kwasu przez poprzecznie odparowanie do suchości. Jeżeli do chlorku złota dodajemy wyciągów roślinnych, albo kwasów organicznych z dodatkiem nadmiaru potażu gryzącego, otrzymamy również osad tlenku złota.

Tlenek złota w stanie wodanu jest proszkiem ciemno-fioletowym; wysuszony ma tę samą postać, co purpura Kasyusza. W  $+25$  stopniach rozkłada się na tlen i złoto metaliczne. Światło słoneczne bardzo go szybko rozkłada. Nierozpuszczalny jest w wodzie.

Kwasy tlenowe nań nie działają; kwas chlorowodorny rozkłada go na złoto metaliczne i chlornik. Amoniak daje osad fioletowy wybuchający, nie tak jednak gwałtownie, jak żółte złoto piorunujące. Własności ciała tego są zresztą bardzo mało znane.

Skład tego tlenku wyraża się wzorem





TLENNIK ZŁOTA.  $R=220,36$  lub  $2754,50$ .

§ 936. Tlenek ten, zwany najpospoliciej *kwadem złotym*, bo się łączy z zasadami, otrzymuje się ogrzewając lekko roztwór chlorku złota z lekkim nadmiarem magnezyi; tlenik strąca się i mięsza z nadmiarem téj zasady; traktując mieszaninę kwasem azotnym, który samą tylko magnezyę rozpuści, otrzymujemy tlenik złota czysty.

W ostatnich latach P. Fremy podał sposób daleko prostszy i dogodniejszy otrzymywania tleniku złota; polega on na gotowaniu chlorku złota z nadmiarem potażu, dopóki płyn się w części nieodbarwi i na traktowaniu następném roztworu nadmiarem kwasu siarczanego. Tworzy się wtedy osad, który rozpuszcza się w stężonym kwasie azotnym, tlenik złota opada na nowo za dodaniem wody; przemiywa się go więc dopóty, dopóki się go nie pozbawi śladu kwasu azotnego.

Tlenik złota wodny przedstawia postać proszku żółtego lub brunatnego; ogrzany do  $+ 100$  stopni, zmienia barwę, staje się czarnym; w 250 stopniach rozkłada się na złoto metaliczne i tlen. Jest to ciało dosyć nietrwale, szybko rozkładające się w świetle słoneczném; nawet w ciemności się rozkłada, powlekając się błonką złotą. Redukuje się kwasami organicznemi, wyskokiem i t. p. na złoto i tlenek; z téj własności korzystają często dla otrzymania tego ostatniego; wzór jego jest

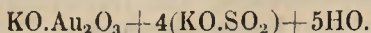


Kwas chlorowodorny rozpuszcza go przemieniając w chlornik. Kwasy tlenowe nie tworzą z nim oznaczonych związków. Co innego ma miejsce z potażem i sodą; tlenik złota łączy się z temi zasadami i od téj to własności dostał miano kwasu *złotnego*. Związek kwasu złotnego z po-

tażem, wydziela się przez odparowanie w próżni pod postacią małych kłaczeków jedwabistych. Sól ta rozpuszcza się w znacznej ilości w wodzie, którą barwi na żółto. Ogrzana do czerwoności, rozkłada się na złoto metaliczne z wydzielaniem tlenu. Za pomocą złotanu potażu bardzo jest łatwo przez podwójny rozkład otrzymać wszystkie nierozpuszczalne złotany metaliczne. Skład krystalicznego złotanu potażu wyraża się wzorem

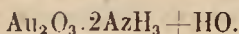


Dolewając siarkonu potażu do złotanu tejże zasady, tworzy się osad żółty, krystalizujący w długie igielki. Jest to sól podwójna, którą P. Fremy nazwał *złotosiarkonem potażu*; wzór jego jest



Dolewając w nadmiarze amonii do chlorniku złota, tworzy się osad żółto-brunatny, który należycie przemyty i powolnie w kąpieli piaskowej wysuszony, wybucha gwałtownie.

Jeżeli związek poprzedni traktujemy w ciepłe nadmiarem amonii z dodatkiem potażu gryzącego, chlor, który w nim istniał, zostaje zabrany przez potaż i osad przybiera barwę więcej brunatną; po wysuszeniu, przybiera barwę purpurową. Wielką ostrożność zachować potrzeba przy otrzymywaniu tej materyi; w 100 stopniach wybucha ona z taką siłą, że jeżeli doświadczenie na blasze metalowej wykonywane było, blacha przebitą zostaje; toż samo następuje za uderzeniem młotkiem, za najlżejszém tarcie, a nawet samowolnie. Jest to więc ciało, z którym trzeba jak najostrożniej postępować. P. Dumas wzór jego podaje

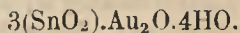


## PURPURA KASSYUSZA

§ 937. Produkt ten, odkryty w 1683 przez *Cassiusa*, który mu swoją dał nazwę, zdaje się być związkim złota, cyny i tlenu. Najlepszy sposób otrzymania go polega na rozpuszczeniu 20 gramów złota w 100 gramach wody królewskiej, zrobionej z 4 części kwasu chlorowodorowego i 1 części kwasu azotnego; roztwór, odparowany do suchości dla odpędzenia nadmiaru kwasu, traktuje się wodą do objętość 750 centymetrów sześciennych: w płynie umieszcza się kilka blaszek cynowych; płyn wkrótce barwi się brązowo i osadza niebawem proszek pięknie purpurowy. Jeżeli płyn zachowuje brązowe zabarwienie, to dodaje się doń stężonego roztworu soli kuchennej, który nowy wywołuje osad i

Traktując na gorąco tlenek złota cynianem potażu, otrzymujemy również bardzo piękną purpurę.

Dwa te sposoby dają produkt stałego składu; wyraża się on wzorem



Używa się do malowania na porcelanie i do barwienia szkła na różowo, fioletowo lub granatowo.

## ZWIĄZKI ZŁOTA Z SIARKĄ.

§ 938. Złoto z siarką tworzy dwa związki: jeden odpowiadający tlenkowi, drugi tlennikowi

Siarek złota  $\text{Au}_2\text{S}$  otrzymuje się przepuszczając strumień siarkowodoru przez roztwór wrzący chlorku złota; tworzy się osad brązowy bardzo ciemny, który staje się prawie czarnym przez wysuszenie. Siarek ten, ogrzany do czerwoności, wydziela parę siarki i pozostawia złoto w osadzie.

§ 939. Siarek  $Au_2S_3$  tworzy się przepuszczając strumień siarkowodoru przez zimny roztwór chlorku złota. Otrzymują go jeszcze topiąc razem nadsiarek potasu z nadmiarem złota; massa, rozpuszczona w wodzie i traktowana kwasem, strąca siarek. Osad ten jest barwy żółto-brunatnej; ogrzewany lekko, wydziela siarkę. Rozpuszcza się w potażu gryzącym, pozostawiając złoto metaliczne.

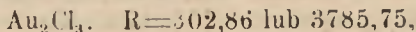
## ZWIĄZKI ZŁOTA Z CHLOREM.

§ 940. Rozpuszczając złoto w wodzie królewskiej i parując w mierném cieple roztwór, po ostudzeniu otrzymujemy długie jasno-żółte igielki, przyciągające wilgoć z powietrza. Kryształy te stanowią chlorowodan *chlorniku złota kwaśny*. Jeżeli zamiast krystalizowania roztworu, parujemy go do stopienia, w którym krzepnąć i wydzielać chlor zaczyna, to po ostudzeniu zamieni się na masę krystaliczną ciemno-czerwoną *chlorniku złota*, który przyciąga wilgoć z powietrza i przechodzi w ciecz tejże barwy.

Chlornik złota rozpuszcza się w wysokoku i eterze: eter związek ten lepiej rozpuszcza, niż woda; w rzeczy samej, jeżeli do wodnego roztworu chlorniku złota, dolejemy eteru i kłucić przez kilka chwil będziemy, to eter zabiera prawie wszystek chlornik rozpuszczony w wodzie. Roztwór chlorniku złota w eterze znany oddawna, używany był w medycynie pod nazwą *złota pitnego*. Roztwór ten eteryczny obojętny, służy do złocenia stalowych przedmiotów; dosyć jest zanurzyć je w tym roztworze, aby się natychmiast cienką powłóczką złota pokryły.

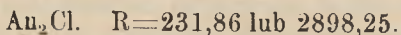
Kwasy organiczne rozkładają chlorek złota; strąca się przytém złoto metaliczne. Jeżeli kwas nasycony będzie alkali, to redukcya jest jeszcze szybsza.

Wzór chlorniku złota jest





Ogrzewając powoli ten produkt w temperaturze cyny stopionej i mieszając ciągle, dopóki nie przestanie wydzielać chloru, otrzymujemy nowy chlorek złota wzoru



Związek ten przedstawia się pod postacią masy białej, lekko-żółtawej, w wodzie nierozpuszczalnej. Traktowany wodą wrzącą, rozkłada się natychmiast.

§ 941. Chlornik złota z wieloma chlorkami metalicznymi, tworzy prawdziwe solne związki, *chlorosole*, w których gra rolę kwasu: zowią je *chloro-złotanami*.

## ZWIĄZKI ZŁOTA Z CYANEM.

§ 942. Cyanek złota  $\text{Au}_2\text{Cy}$  otrzymuje się traktując dostateczną ilością kwasu chlorowodorowego cyanek podwójny potasu i złota. Roztwór osadza podczas parowania ziarniste żółte kryształy. Współcześnie opada i cyanek potasu, który się wydziela przemywaniem wodą; potrzeba roboty te odbywać bez wpływu światła.

Jeżeli kwasem chlorowodornym rozcieńczonym cyanek złota i srebra traktować będziemy, starając się, aby się cyanek srebra nie rozłożył, to cyannik złota  $\text{Au}_2\text{Cy}_3$  rozpuści się w wodzie, a parując roztwór w próżni nad miseczką zawierającą wapno niegaszone lub potaż gryzący, otrzymujemy osad żółtawy, który traktowany wyskokiem, w nim się rozpuszcza. Przez odparowanie roztworu wyskokowego, cyanek krystalizuje pod postacią tabliczek.

Dwa te cyanki z innymi cyankami metalicznymi tworzą sole podwójne.

## SPIŻE ZŁOTA.

§ 943. Złoto łączy się z wielu metalami; tu zastanowimy się tylko nad spiżami, jakie z miedzią i srebrem tworzy. Spiże te, topliwsze od złota, używają się do wyrabiania monet i klejnotów.

W następującej tablicy, podajemy skład rozmaitych tych spiżów, podając obok błęd dopuszczalny przez prawo.

	Miano	Błąd.
Moneta . . . . .	$\frac{900}{1000}$	$\frac{2}{1000}$
Medale . . . . .	$\frac{914}{1000}$	$\frac{2}{1000}$
Klejnoty . . . . .	$\frac{750}{1000}$ $\frac{840}{1000}$ $\frac{920}{1000}$	$\frac{3}{1000}$

Spajanie przedmiotów złotych robi się spiżem z 5 części złota i 1 miedzi. Spiż ten przedstawia odcień czerwony, co się spotrzącać daje we wszystkich spiżach, w których stosunek miedzi jest nieco większy. Dodając do złota pełną ilość srebra, zielenimy go; zielone złoto jubilerów jest spiżem, do którego wchodzi pewna ilość srebra.

Klejnotom nadaje się barwa przez rozpuszczenie miedzi znajdującej się na powierzchni, co się odbywa następującym sposobem: Przedmioty ogrzewają się do ciemnej czerwoności; a skoro ostygną, kładzie się ich na pewien czas w ciasto składające się z saletry, alunu, soli kuchennej i wody. Uwolniony chlor rozpuszcza miedź, srebro i złoto, lecz to ostatnie w mniejszej ilości. Roboty się kończy wypolerowaniem powierzchni.

§ 944. Ponieważ wartość handlowa złota bardzo jest znaczna, musiano więc oznaczyć prawem próbę spiżów, a nadto wynaleść sposoby rozbiorów tak dokładne, żeby ilość

złota w tych spiżach zawartą z wielkiem przybliżeniem ocenić można było.

Klejnoty małych wymiarów nie mogą być próbowane niżej podanym sposobem bez zniszczenia, trzeba więc zastosować do nich sposób szczególny, któryby wcale je nie uszkadzał. W tym celu, klejnoty poddają się próbom, które niezmieniając ich wcale, pozwalają przy pewnej wprawie oznaczać ich próbę z przybliżeniem na jedną setną. Sposób ten, znany pod nazwą *próby kamieniem probierczym*, polega na potarciu przedmiotu o kamień kwarcowy, bardzo twardy, czarno-niebieski, zwany *kamieniem probierczym*; klejnot pozostawia wtedy ślad, który pozwala probierzowi przybliżenie sądzić o próbie z barwy śladu i z zachowania się jego po oblaniu wodą królewską złożoną z 98 części kwasu azotnego, mającego 1,34 gęstości i z 2 części handlowego kwasu chlorowodorowego.

Dla dokładnego ocenienia próby, probierz używa gwiazdy probierczej, która na końcu swych promieni ma przylutowane kawałki spiżów dokładnie oznaczonych prób.— Przypuśćmy, że probierz chce się przekonać, czy próba podana przez fabrykanta rzeczywiście jest  $\frac{750}{1000}$ . Pociera więc klejnot o kamień probierczy; na lewo rysy robi drugą spiżem  $\frac{740}{1000}$ , znajdującym się na jednym z promieni gwiazdy; na prawo robi rysę spiżem  $\frac{760}{1000}$ , znajdującym się na końcu drugiego promienia. Rysy te porównywa, następnie macza je wyżej wymienioną wodą królewską za pomocą korka ostro zakończonego i służącego do zatykania fiaszki wodę zawierającej; następnie bada barwę kwasu na każdej rysie i nagryzanie rys kwasem.

Sposób ten daje tylko bardzo słabe przybliżenie, a nadto wymaga wielkiej zręczności doświadczonego: nie można go więc używać, gdzie chodzi o ścisłe oznaczenie.

§ 945. Dla dokładnego rozbioru spiżu złota i miedzi, kupelluje się go z ołowiem, wedle sposobu opisanego przy rozbiorze srebrnych monet drogą suchą. Jeżeli spiż zawiera tylko miedź i złoto, to guzik, stanowiący pozostałość

kupellacyi, przedstawia mniej więcej ilość czystego złota, wchodzącą do spiżu; ale jeżeli spiż zawiera srebro, to metal ten pozostaje w guziku i wtedy otrzymuje się błędne wypadki. Jeżeli nawet spiż nie zawiera srebra, to i tak sposób ten nie daje ścisłych wypadków, bo nieco złota może wsiąknąć w kupellę, a pewna ilość miedzi i ołowiu pozostać w guziku.

Dla zapobieżenia tej niedogodności, dodaje się do spiżu pewna ilość srebra, następnie kładzie w kupellę; otrzymuje się wtedy ostatecznie guzik utworzony ze złota i srebra, który traktuje się nadmiarem kwasu azotnego, dla zabrania srebra. Ale tu znowu ważna przedstawia się trudność: jeżeli ilość srebra w guziku jest zbyt mała, to kwas azotny słabo tylko nań działa i nawet przez długie gotowanie nie rozpuszcza całej ilości srebra; jeżeli srebro jest w zbyt wielkiej ilości, wtedy na spiż zbyt silnie kwas działa, srebro rozpuszcza całkowicie, ale złoto opada w proszku i ściłą jego ilość trudno oznaczyć.

Mnogie próby przekonały, że spiż utworzony z 3 części srebra i 1 części złota, traktowany nadmiarem kwasu azotnego, ustępuje mu całą swoją ilość srebra, zachowując swoją pierwotną postać, bez wydzielenia najmniejszej ilości złota w proszku; dla tego też w mennicach przy robieniu prób, postępują w ten sposób:

Przypuśćmy, że mamy dany do rozbioru jakikolwiek spiż złota; wtedy naprzód wyznaczamy przybliżoną jego próbę za pomocą kamienia probierczego, a następnie dodajemy doń ilość srebra trzy razy większą od ilości zawartego złota, a nakoniec ilość ołowiu w tablicach wskazaną. Postępowanie to zowie się *inkwartacyą*.

Ilość ołowiu, jaką potrzeba dodać do spiżu, zmienia się w rzeczy samej, wedle jego próby. Ilości te wskazane są w następującej tablicy.



Próba złota połączonego.  
z miedzią.

Ilości ołowiu potrzebne do  
zabrania całkowicie miedzi  
kupellacją.

1000 tysięcznych . . . . .	1 część.
900 — . . . . .	10 —
800 — . . . . .	16 —
700 — . . . . .	22 —
600 — . . . . .	24 —
500 — . . . . .	26 —
400 — . . . . .	} 34 —
300 — . . . . .	
200 — . . . . .	
100 — . . . . .	

§ 946. Weźmy pieniądź złoty próby  $\frac{900}{1000}$ . Odważa się 0<sup>gr</sup>,500 spiżu, zawierającego wedle przepisów 0<sup>gr</sup>,450 złota czystego; dla dokonania więc inkwartacji, potrzeba dodać 1<sup>gr</sup>,350 srebra, które z  $\frac{1}{2}$  gramem pieniądza umieszcza się w trąbce papierowej i używa 5 gramów ołowiu.

Ołów kładzie się naprzód do małej kupelli umieszczonej w muffli pieca rozpalonego do czerwoności; skoro metal jest zupełnie roztopiony, wprowadza się doń trąbka papierowa, zawierająca mieszaninę srebra i spiżu. Kupellacja odbywa się jak zwykle, wymaga nawet mniej ostrożności, jak przy srebrnych pieniądzach, niema tu bowiem obawy o wyprysnięcie; z tém wszystkiém, należy wyjmować kupelle, jak skoro błysk się pojawi dla uniknienia straty przez ulotnienie. Skoro guzik ostygnie, wyjmuje się go z kupelli, oczyszcza szczotką część, która z dnem się stykała, a następnie spłaszcza na kowadełku stalowym. Ogrzewa się go powtórnie w muffli, walcuje kilkakrotnie na cienki listek, znowu ogrzewa i zwija w trąbkę. Trąbkę taką kładzie w małą probierczą kolbkę (fig. 209) zawierającą 30 gramów kwasu azotnego na 22 stopnie Baumego i gotuje przez dziesięć minut; kwas zlewa, zastępuje nieco mniejszą ilością kwasu azotnego na 32 i z tym kwasem trąbka metalowa gotuje się pwa razy podziesięć minut za każdym razem, poczem kwas

się zlewa chwytając kolbę drewnianymi kleszczami (fig. 210), a małą trąbkę złotą, zachowującą formę spiżu, przemywa

Fig. 209.



Fig. 210.



kilkakrotnie wodą przepędzoną. Napęlnia się nakoniec kolbkę wodą, przechyla nad małym tygielkiem glinianym i zlawszy prawie wszystek płyn, trąbka kładzie w mufkę, aby nabyła dostatecznej spójności i dała się obrabiać bez skruszenia. Tak wypalone złoto waży się dokładnie, co pozwala oznaczyć próbę spiżu ze ścisłością prawie do jednej dwutysięcznej.

Ponieważ w mennicach robi się wiele podobnych prób na raz, przeto okazało się dogodniejszém zastąpienie płomieniem gazowym węgla, który nie ogrzewa jednostajnie. RR' jest kanałem do którego zastosowano liczne płomienie (fig. 211, 212, 213. Tab. VIII); łączy się on za pomocą rury C z gazometrem; drewnianym kluczem (fig. 214) zamy-

kają się lub otwierają kurki. F i F' są dwie flaszki, z których jedna zawiera kwas azotny na 32 stopnie, druga wodę przepędzoną potrzebną do mycia. M, M', M'',....., są kolbki zawierające trąbki złota. G, G', G'', są flaszki do których przez rurki porcelanowe P, P', P'' łączące się z lejkami K, K'', K'' (fig. 215) przychodzą płyny zawierające

Fig. 214.



Fig. 215.



azotan srebra pochodzący z pierwszego działania, kwas azotny z dwóch robót następnych i wody opłukujące.

## ZŁOCENIE.

§ 947. Złoto dla pięknej swój barwy i niezmienności od niepamiętnych czasów używało się do pokrywania metali pospolitych, jak żelazo, miedź, bronz i t. p. Używa się do tego rozmaitych sposobów; najdawniejszy, znany pod nazwą *rtęciowego złocenia*, a którego opis znajdujemy w Pliniuszu, odbywa się przez użycie ortęci złota, którą się otrzymuje ucierając 8 części rtęci z 1 częścią złota w listkach; skoro rozpuszczenie jest zupełne, wyciska się masę dla oddzielenia nadmiaru rtęci; tym sposobem otrzymuje się ciasto zawierające około 2 części rtęci na 1 część złota. Dostyc jest powierzchnię przedmiotów pocierać tą ortęcią, a następnie poddać działaniu ciepła dla ulotnienia rtęci, aby otrzymać pozłotę.

Nim się ortęć złota rozpostrze na powierzchni połączonych przedmiotów, potrzeba je poddać przedwstępnym robotom, mającym na celu oczyszczenie powierzchni metalu od nieczystości będących konieczną wynikłością poprzedniej roboty i przeszkadzających jednostajnemu rozpostarciu ortęci.

W tym celu, metal ogrzewa się do czerwoności dla zniszczenia materij organicznych osadzonych na powierzchni podczas robót poprzednich, ale przytém współcześnie tworzy się i warstwa tlenku. Przez zanurzenie metalu gorącego w rozcieńczonym kwasie siarczanym, część tlenku odrywa się pod postacią łuszczynek, droga rozpuszcza się w kwasie; robota ta zowie się *oczyszczeniem* (dérochage). Często, po wyjęciu przedmiotu z téj kąpieli, zanurza go się na kilka chwil w stężonym kwasie azotnym, dla tém lepszego oczyszczenia; druga ta robota zowie się *odżywianiem* (ravivage). Przedmiot obmyty, wysuszony, pokrywa się ortęcią za pomocą szczotki, którą poprzednio zanurza się w azotanie rtęci. Należycie szczotką wytarty, ogrzewa się węglami na różście żelaznym. Robota ta dokonywa się pod kapą z mocnym ciągiem, ażeby uchronić robotników od szkodliwego działania pary rtęciowej. Działanie kończy się wytarciem przedmiotu szczotką umoczoną w occie, a części które błyszczą mają, polerują się.

Sposób ten połączania, ważne przedstawia niedogodności z tego względu, że nie podobna umiarkować ilości złota, jaką się kładzie na przedmiot: lecz tę ma korzyść, że tworzy prawdziwy spiż złota i pokrywanego metalu: nie jest więc prostém nałożeniem, ale przeniknięciem rzeczywistém; pozłota przeto taka bardzo jest trwałą.

Metoda ta, jakkolwiek prosta, daje się wszelako zastosować tylko przy metalach, na które rtęć działa i których punkt topliwości wyższy jest od punktu ulotnienia rtęci. Używa się jój przy złoceniu srebra, miedzi, mosiądzu i bronzu: możnaby jój użyć również przy złoceniu żelaza z warunkiem wszelako pokrycia go poprzedniego miedzią.



§ 948. Od lat dwudziestu zamiast złocenia rtęciowego, wprowadzono dwa sposoby, które wprawdzie tę korzyść przedstawiają, że z ich pomocą można bardzo cienką powłoczkę złota osadzić na powierzchni przedmiotów, ale które za to nie dają tak trwałej pozłoty, jak sposób poprzedni.

Sposób pierwszy, znany pod nazwą *złocenia przez zanurzenie*, używa się szczególnie przy klejnotach miedzianych i rozmaitych przedmiotach, które nie ulegają ciągłemu tarceniu. W tym celu przyrządza się kąpiel, rozpuszczając 100 gramów złota w wodzie królewskiej, otrzymanej z 250 gramów kwasu azotowego na 36 stopni, z 250 gramów handlowego kwasu chlorowodorowego i z 250 gramów wody. Z drugiej znowu strony w naczyniu żelaznym wyłączaném rozpuszcza się 3 kilogramy dwuwęglanu potażu w 20 litrach wody. Skoro złoto rozpuści się zupełnie w wodzie królewskiej, wlewa się roztwór do wielkiej parownicy i pozwoli dodaje do niego 3 kilogramy dwuwęglanu potażu. Płyn znowu zlewa się do żelaznego naczynia i gotuje w niem przez dwie godziny dolewając ciągle wody w miarę jej ulotnienia.

W tak przygotowanej kąpieli zanurzają się przedmioty poprzednio oczyszczone, odżywione i umoczone w roztworze azotanu rtęci.

Przedmioty pozostające około pół minuty w kąpieli złotej, osadzają na sobie największą ilość złota, jaką przyjąć mogą i dłuższe ich w kąpieli pozostawanie, żadnójby nie przynosiło korzyści. Wyjmuje się je więc, przemywa wielką ilością wody, i suszy w gorących trocinach drzewnych. Robota kończy się nadaniem barwy, to jest większego blasku i świetności złota, co się skutecznia przez zanurzenie pozłoconych przedmiotów w mieszaninie 6 części saletry, 2 części siarczanu żelaza i 1 części siarczanu cynku, rozpuszczonej w niewielkiej ilości wody wrzącej.

Po pewnym przeciągu czasu przedmioty wyjmują się z tej kąpieli, ogrzewają w płomieniu i ostatecznie przemywają wielką ilością wody.

Blask albo mat otrzymuje się stosownie do oczyszczenia metalów. Chcąc pozłotę otrzymać matową, potrzeba metal już oczyszczony zanurzyć w płynie utworzonym z różnych części kwasu siarczanego i kwasu azotnego, do których dodaje się pewną ilość siarczanu cynku.

Sposób ten, jakkolwiek bardzo prosty i bardzo dobrze nadający się do przedmiotów wyciskanych, nie daje się zastosować do pozłacania odlewów bronzowych, ani do wielkich przedmiotów. Używa się on tylko przy małych przedmiotach nie ulegających ciąglemu tarciu, ale za to jest tém bardzo korzystny, że wymaga nader tylko małej ilości złota, a zatem nadaje się do przedmiotów, które za tanią cenę się sprzedają.

§ 949. Sposób, któryśmy opisali, znany pod nazwą *złocenia galwanicznego*, najczęściej się używa. Przedstawia on tę wielką korzyść, że daje się zastosować do wszystkich metalów; pozwala nadto osadzać na powierzchni metalu dowolnie grubą powłokę złota, która bardzo silnie do metalu przystaje.

Kąpiele używane do tych sposobów złocenia, powinny mieć lekki odczyn alkaliczny; gdybyśmy używali kwaśnego płynu, złoto nie przystawałoby należycie, albo przynajmniej tylko miejscami. Kąpiel której się najpospoliciej używa, składa się zwykle z roztworu cyanku złota albo w cyanku potasu, albo w żelazocyanku żółtym. Przedmiot wzięty do pozłocenia łączy się z ujemnym biegunem stosu, a na nim z roztworu złoto stopniowo osiada. Ażeby roztwór nie stawał się coraz uboższym w złoto i ażeby warunki pozostawały też same we wszystkich warunkach roboty, u bieguna dodatniego umieszcza się blaszkę złotą, która rozpuszcza się w miarę jak złoto u bieguna ujemnego osiada. Rozumié się samo przez się, że przedmioty przed zawrzeniem muszą być naprzód poddane starannemu oczyszczeniu, jakkolwiek tu odżywienie nie zdaje się być potrzebném. Temperatura kąpeli stale wynosić powinna od 15 do 30 stopni; unikać należy zbytniego ogrzewania kąpeli, wtedy bowiem osadza-

nie złota zbytby szybkie było, a więc przyleganie jego nie dość ściśle. Ilość złota osadzonego na przedmiocie jest przy jednakowych zresztą warunkach, stosunkowa do długości zanurzenia. Jeżeli więc z doświadczeń poprzednich znamy ilość złota, jaką dana kąpiel osadza na blaszce metalicznój, naprzykład w minucie na jednym centymetrze kwadratowym, to będziemy mogli naprzód obliczyć czas, przez jaki dany do pozłocenia przedmiot w kąpeli zstawać powinien dla osadzenia na nim oznaczonej ilości złota. Wszelako przypuszcza się tu, że siła stosu nie zmieniła się podczas trwania roboty, o czém łatwo się przekonać przeprowadzając drut od jednego z biegunów stosu po nad igiełką magnesową, która powinna zachować stałe zбочzenie.

W razie jeżeli chodzi o pozłocenie wielu na raz przedmiotów, to kąpiel urządza się w wielkiój wannie drewnianój wewnątrz wylanój mastykiem (fig. 216). Wzdłuż wanny idą dwa pręty metaliczne zanurzone w płynie; pręt jeden łączy się z biegunem ujemnym, drugi z biegunem dodatnim. Ten ostatni łączy się jeszcze z blaszką złotą, która

Fig. 216.



się rozpuszcza w miarę jak złoto z roztworu osiada. Przedmioty pozłocić się mające, zawieszają się na pręcie połączonym z biegunem ujemnym.

Stos składa się z szeregu ogniw cynkowych i miedzianych zanurzonych w słabym kwasie siarczanym. Walce cynkowe poprzednio się ortęciają, aby się mniej niszczyły.

Gruby drut mosiężny przymocowany do górnej części walców, łączy się z miedzią następnego ogniwa. Wolny walec cynkowy ostatniego ogniwa, łączy się z prętem stanowiącym biegun dodatni.

#### WYDZIELENIE DROGOCENNYCH METALÓW.

§ 950. Srebro pochodzące z kopalń, jak niemniej ze starych klejnotów i dawnych monet, zawiera pewną ilość złota. Starają się więc metal ten wydzielić, a miedź znajdującą się przytém zamienić prawie zawsze na siarczan, który przedstawia pewną wartość handlową. Robota ta doszła do takiego stopnia doskonałości, że korzystnie obrabiać można spiże zawierające najwyżej pół-tysięcznej złota.

Dla wydobycia ze srebra małych ilości złota, topi się materya, następnie śrótuje, wysypuje do wielkiego kotła i oblewa stężonym kwasem siarczanym. Na 50 kilogramów srebrnego spiżu bierze się 150 kilogramów kwasu siarczanego, gotuje przez trzy do czterech godzin, miarkując starannie wrzenie, ażeby otrzymać płyn jasny nie zawierający złota w zawieszeniu. Skoro spiż się rozpuści, to jest skoro wzburzenie nie następuje więcej, zléwa się płyn z wierzchu, dopóki jest klarowny. Kwas i osad wlewają się do kotła ołowianego, obejmującego około 1000 litrów, do połowy napełnionego bardzo słabym kwasem siarczanym, następnie pozostawia w spoczynku około dwóch godzin, ażeby pozwolić złotu osiąść całkowicie. Kocioł ten w pewnej od dna odległości opatrzone jest kurkiem, którym można spuścić płyn klarowny do kotła zawierającego płyn poprzedni. W ten kwaśny płyn wkłada się blachy miedziane, które strącają srebro pod postacią małych ziarn krystalicznych. Strącenie to srebra miedzią, odbywa się w temperaturze 30 do 40 stopni przy ciągłym mieszaniu. Płyn w zetknięciu z miedzią pozostawia się dopóty, dopóki się nie mąci za do-



daniem roztworu soli kuchennej. Po skończonej robocie, siarczan miedzi ściąga się ołowianami lewarami. Osad srebrny przemywa się wodą wrzącą, a lepiej parą wodną, następnie ściska prassą hydrauliczną w zbite cegiełki. Wysusza się go następnie i stapia w tyglach glinianych bez żadnego roztopu.

Płyny zawierające siarczan miedzi, parują się w kotłach ołowianych aż do 40 stopni areometru. Przy stygnięciu, większa część siarczanu miedzi osiada w drobnych kryształach. Po nowém odparowaniu, ługi pokrystaliczne dają nową ilość kryształów. Ostatnie ługi nie chcące już krystalizować, używają się jako roztwór kwasu siarczanego. Pierwsze kryształy siarczanu miedzi rozpuszczają się powtórnie i poddają nowėj krystalizacyi.

Ta dosyć prosta metoda pozwoliła z korzyścią wydobyć małe ilości złota zawartego w talarach trzy i sześćiofrankowych i rozmaitych innych monetach srebrnych bitych przed 1830 rokiem.

§ 951. Złoto zawiera dosyć często pewną ilość srebra, której nie podobna całkowicie działaniem kwasów wydzielić, jeżeli ilość ta jest bardzo mała. Dla rozdzielenia dwóch tych metalów, zwykle złoto łączy się z 3 częściami srebra, a spiż stopiony wylewa do wody dla otrzymania go w ziarnach. Wtedy do wielkiego kotła wlewa się 3 kilogramy stężonego kwasu siarczanego na 1 kilogram spiżu i poddaje wrzeniu przez trzy godziny. Po upływie tego czasu płyn się zlewa, kwas użyty zastępuje świeżym, gotuje znowu przez dwie godziny i znowu zléwa. Złoto, które często skupia się w masę zbitą, rozdrabnia się mechanicznie i znowu świeżym kwasem traktuje przez godzinę. Osad ostatni przemywa się ostatecznie wodą wrzącą, dopóty, dopóki woda za dodatkiem soli kuchennej nie okazuje już śladów srebra w roztworze. Złoto nakoniec suszy się w naczyniu żelazném i stapia z dodatkiem jedynie boraksu.

Co się tyczyć roztworów kwaśnych zawierających siarczan srebra, to traktują się jak poprzednio, blachami miedzianemu

## CHARAKTERY SOLI ZŁOTA.

§ 952. Stężony roztwór złota w wodzie królewskiej posiada barwę żółto-czerwonawą, przechodzącą w pięknie żółtą, jeżeli płyn dostatecznie rozcieńczony zostanie. Roztwory soli złota, nawet obojętne, przedstawiają odczyn kwaśny.

Potaż w roztworach stężonych soli złota, mianowicie na gorąco, daje osad czerwonawy tlenku złota. Na zimno, potaż nie strąca roztworów kwaśnych.

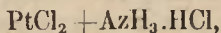
Amoniak daje osad żółto-brunatny złota piorunującego. Siarkowodor i siarkowodany, dają osad czarny siarku złota, rozpuszczalny w nadmiarze siarkowodanu.

Sole złota łatwo się redukują chlorkiem cyny, siarczanem tlenku żelaza, kwasem siarkawym, kwasem szczawio-  
wym i t. p.

**PLATYNA.** R=98,5 lub 1231,25.

§ 953. Platyna, oddawna w Ameryce odkryta w pewnych złotośnych piaskach, do Europy przywiezioną była dopiero około 1741. Nazwisko jej pochodzi od wyrazu hiszpańskiego *platina*, co znaczy *sreberko*.

Chcąc otrzymać platynę w czystym stanie, rozpuszcza się platynę handlową w wodzie królewskiej; roztwór traktowany nadmiarem salmiaku, daje bardzo obfity jasno-żółty osad podwójnego chlorku platyny i amonu



który przemyty, stopniowo do czerwoności wypalony, pozostawia w osadzie masę gębczastą szarą, zwaną *gąbką platynową*. Platyna tym sposobem otrzymana zawiera je-

szcze czasami ślady irydu. Oczyszcza się ją traktując czerń platynową słabą wodą królewską, która irydu nie rozpuszcza. Można się jeszcze pozbyć ostatnich śladów irydu, jeżeli traktując dwuchlorek platyny salmiakiem, pozostawimy płyn kwaśnym: ponieważ ehlorek podwójny irydu i amoniaku rozpuszcza się w kwasie chlorowodornym, pozostaje więc zaraz przy pierwszej robocie wydzielony.

W handlu platyna zwykle się znajduje pod postacią gąbki czyli czerni. Dla nadania jęj pewnej spójności i otrzymania w całej świetności metalicznej, postępuje się w sposób następujący: Bierze się walec mosiężny *efgh* (fig. 217) łączący się ściśle z naczyniem stalowem *abcd*. Również stalowy stempel *P*. wchodzi szczelnie w walec, który się napelnia do połowy czernią platynową, ręką ubija się ją za pomocą stępla, a następnie młotkiem, z początku lekko, a później coraz mocniej. Po niejakiem czasie platyna wyjmuje się pod postacią krążka metalicznego. Krążek ten ogrzewa się do białości w piecu muflowym i kuje na stalowem kowadle; powtarzając robotę tę kilkakrotnie, uczynimy metal bardzo ciąglym tak, że się da na bardzo cienkie walcować blaszki.



§ 954. Pod tą postacią, platyna jest metalem białym, nieco szarawym, mogącym na-

być wielkiego blasku; znosi najwyższe temperatury bez stopienia. Topi się dopiero w cieple tleno-wodornej dmuchawki, lub wystawiona na płomień eteru, w środek którego puszcza się strumień tlenu

Przy ogrzewaniu do białości, cząsteczki metalu skupiają się z sobą i wtedy platyna kuć się daje. Jest ona bardzo ciągła, jeżeli jest czysta, ale ślady obcych materyj już wystarczają, aby własność tę zmniejszyć. Wytrzymałość jęj. jakkolwiek bardzo znaczna, niższą jest od żelaza; drut, mający 2 milimetry średnicy znosi ciężar 1 : 0 kilogramów bez zerwania. Gęstość platyny walcowanej wynosi 21,5— stopionęj zaś dochodzi do 22.

Platyna nie zmienia się w powietrzu; kwasy w ogóle na nią nie działają; woda królewska rozpuszcza ją całkowicie.

Ogrzewana do czerwoności z potażem lub sodą, nagryzana zostaje, silniej zaś jeszcze azotanem potażu. Węglan potażu i sody na nią nie działa, co pozwala używać tyglów platynowych do rozpuszczania krzemianów węglanami alkalicznymi. W stanie gębczastym łączy się z siarką, fosforem i arsenem; walcowana trudniej się łączy. Ogrzewana wśród masy węgla, zmienia się na powierzchni; zmiana ta pochodzi od krzemionki, znajdującej się w węglu.

§ 953. Platynę metaliczną w takim stopniu rozdrobnienia otrzymać można, że żadnego z wyżej wymienionych zewnętrznych charakterów nie posiada; podobna jest bowiem wtedy do czarnej proszkowatej materyi i znana pod nazwą *platynowej czerni*, w tym zaś stanie ciekawie posiada własności. Otrzymuje się ją gotując roztwór dwuchlorku platyny  $PtCl_2$  z węglanem sody i cukrem; tworzy się wtedy chlorek sodu, kwas węglany kosztem cukru i czerń platynowa, którą się zbiera na sączku i suszy po przemyciu. Przygotowuje się ją jeszcze rozpuszczając na gorąco chlorek platyny  $PtCl$  w zgęszczonym roztworze potażu gryzącego, dolewając potrochu wysokoku i mieszając; wydziela się wtedy kwas węglany i czerń platynowa opada. Przemywa się ją wyskokiem, następnie kwasem chlorowodornym, wreszcie wodą, a nakoniec suszy między arkuszami bibuły.

Czerń platynowa podobna jest do sadzy. Ogrzewana blisko poczynającą się czerwoności, nie ulega żadnej zmianie; w temperaturze nieco wyższej, odzyskuje napowrót stan metaliczny. Rozpuszcza się całkowicie w wodzie królewskiej.

Czerń platynowa pochłania gazy w rozmaitych stosunkach. 1 objętość platynowej czerni pochłonąć może do 250 objętości tlenu; w tym stanie kilka kropel alkoholu puszczonego na nią, zapala się i platynę rozżarza do czerwoności. Jeżeli miseczkę zawierającą czerń platynową umieścimy pod dzwonem napełnionym powietrzem, a ściany dzwonu



zwilżymy wyskokiem, to para wyskokowa utleniając się powolnie, przechodzi w kwas octowy.

§ 954. Własności czerni platynowej, któreśmy tu wymienili, w mniejszym stopniu natrafiamy również w gąbkę platynową, która zbyt silnemu nie uległa wypaleniu. Jeżeli gąbkę platynową wrzucimy do fiaszki zawierającej mieszaninę tlenu i wodoru, związek następuje natychmiast. Jeżeli kawałek téj gąbki umieścimy w strumieniu wodoru, to gaz ten zapala się; własność ta zastosowaną została do krzesiwek wodornych, czyli gazopiryonów.

Jeżeli puszczaemy strumień tlenu i kwasu siarkawego na gąbkę platynową umieszczoną w szklanej rurce, ogrzanej od 150 do 200 stopni, to obadwa gazy łączą się i tworzą kwas siarczany. Dwutlenek azotu i amoniak przechodzą w kwas azotny, jeżeli są umieszczone w podobnych powyższym okolicznościach.

Gąbka platynowa, jak równie i czerń platynowa, tracą wkrótce te własności: ale dosyć je tylko lekko ogrzać, albo traktować kwasem azotnym, a następnie ogrzać, aby te stracone własności odzyskały.

Platyna walcowana posiada te same własności co i gąbka platynowa, ale daleko w niższym stopniu i potrzeba użyć przytém ciepła; jeżeli nad lampą wyskokową (fig. 218), umieścimy drut platynowy spiralnie zwinęty, ogrzejemy go do czerwoności przez zapalenie knota i zagasimy go jak skoro platyna rozpalila się do czerwoności, nie dmuchając na nią wszelako, aby nie ostygła, to platyna pozostanie rozżarzoną kosztem pary wyskokowej, wydzielającej się z gorącego jeszcze knota. Doświadczenie lepiej się udaje, jeżeli do wyskoku domieszamy niewielką ilość eteru; znano jest ono pod nazwą lampki bez płomienia Davy'ego.

Fig. 218.



Można jeszcze za pomocą następującego doświadczenia okazać ciekawą tę własność. W szklany kieliszek (fig. 219) nalewa się eteru, następnie zanurza się weń drut platyno-

wy spiralnie zwinięty i przytwierdzony do karty niezupełnie przykrywającej kieliszek; drut pozostaje rozżarzony dopóty, dopóki wydziela się palna para. W doświadczeniach tych, para wyskoku i eteru ulega niezupełnemu spaleni i tworzy produkta, które później zbadamy.

Fig. 199.



§ 954. Sposoby, jakieśmy poprzednio podali, nie dają chemicznie czystej platyny.

Najlepszy sposób otrzymania metalu tego w czystym stanie polega na stopieniu go w wapnie w temperaturze utleniającej. Metal w tym razie, według PP. H. Sainte-Claire Deville i Debray, rafinuje się doskonale; osm, jaki się zawsze prawie w platynie zawiera, wydziela się w postaci kwasu osinnego, a krzem przechodzi w krzemian wapna stapiający się w bezbarwną perłę i ostatecznie wsiąka w ścianki pieca.

Stopiona i rafinowana platyna jest miękka, jak miedź; daleko jest ona miększa, niż platyna zwyczajna, a zarazem nie przedstawia tój gębczastości.

Platyna stopiona posiada jeszcze własność zagęszczania gazów na swojej powierzchni i okazywania zjawisk lampy bez płomienia.

Gęstość jój, równa 21,15, mniejsza jest od gęstości platyny zwyczajnej, która dla przybrania postaci metalicznej, uledez musiała bardzo silnemu walcowaniu.

Platynę stopić można w płomieniu wodoru lub gazu oświetlającego przy pomocy tlenu. Robota ta odbywa się w piecach wylepionych wapnem, z powodu pożądaných jęgo własności.

W rzeczy samėj, wapno bardzo słabo przeprowadza ciepło a przeciwnie promienieje najsilniej. Działa wreszcie na wszelkie materye zanieczyszczające platynę, jak żelazo, miedź, krzem i t. p. i przetwarza je na związki rozpuszczalne, wsiąkające w nięgo. Działa więc jak kupella.

której materya oczyszcza topiony w niej metal. Doświadczenie robione w pracowni chemicznej szkoły Normalnej w warunkach, które jeszcze ulepszyć można, okazało, że w ciągu czterdziestu dwóch minut, licząc już w to i czas potrzebny do oznaczenia ilości potrzebnych gazów i prób niezbędnych przy robocie nie odbywającej się prawidłowo, stopiono 11<sup>kil.</sup>595 rossyjskich platynowych imperyałów. Tlenu zużyto przytém 1200 litrów, a na wadze platyny stracono 135 grammów.

A więc stopienie kilogramu platyny wraz z jej oczyszczeniem, wymaga 100 litrów tlenu; lecz ponieważ oczyszczenie wymaga prawie tyle tlenu, co stopienie, przyjąc więc można, że 50 do 60 litrów tlenu wystarcza do stopienia 1 kilogramu czystej platyny.

Odlewanie platyny wymaga tych samych ostrożności i przedstawia tyleż trudności, co odlewanie srebra.

Ilość gazu oświetlającego potrzebna do stopienia 11<sup>kil.</sup>595 platyny, wynosiła tylko kilkaset litrów, tak, że koszt prawie jest żaden.

Metoda ta, używana do odżywienia starzej platyny, daje wyborne wypadki. Żaden bowiem metal obcy, z wyjątkiem tylko irydu i rodu, nie pozostaje w platynie po przetopieniu jej i przerafinowaniu w sposób wyżej wskazany.

#### TLENKI PLATYNY.

§ 955. *Tlenek platyny* PtO otrzymuje się traktując chlorek platyny roztworem potażu gryzącego. Tworzy się wtedy czarny proszek wodanu tlenku platyny; wodan ten rozpuszcza się w potażu, który zabarwia ciemno-brunatno: tlenek strącić można nasycając roztwór kwasem siarczanym. Przez działanie ciepła, traci on swoją wodę, następnie tlen i w osadzie daje platynę metaliczną. Jest rozpuszczalny w kwasach i daje roztwory ciemno-brunatne.

§ 956. *Dwutlenek platyny*  $PtO_2$  otrzymuje się, traktując azotan lub siarczan platyny połową potażu potrzebnego do strącenia jej całkowitego; tworzy się wtedy osad brunatny obfity wodanu dwutlenku, zawierający dwa równoważniki wody.

Otrzymuje się go jeszcze dolewając w wielkim nadmiarze potażu do dwuchlorku platyny. Żółty osad podwójnego chloru platyny i potasu który się utworzył, rozpuszcza się za zawrzeniem płynu; roztwór wrzący nasycza się nadmiarem kwasu octowego, a dwutlenek platyny opada pod postacią wodanu. Wodan ten, ogrzewany przy mierniej temperaturze, traci swoją wodę i staje się czarnym. Jeżeli temperatura zbyt jest wysoka, traci swój tlen i redukuje się na platynę metaliczną.

Wodan dwutlenku rozpuszcza się w kwasach i daje roztwory żółto zabarwione. Rozpuszcza się również w potażu gryzącym; ztąd właśnie nazwano go *kwasem platynym*. Płyn odparowany osadza kryształ platynianu potażu. Platynian ten potażu otrzymuje się jeszcze mieszając chlorek podwójny potasu i platyny z roztworem stężonym potażu gryżącego, ogrzewając aż do stopienia i masę otrzymaną traktując wodą; chlorek potasu i nadmiar potażu rozpuszczają się i otrzymuje się materya brunatna nierozpuszczalna w wodzie, która jest platynianem potażu. Materya ta, traktowana kwasem octowym, daje wodan dwutlenku platyny.

Dwutlenek platyny z amoniakiem tworzy związek wybuchający; otrzymuje się go dolewając amonii gryżącej do roztworu siarczanu platyny i traktując przez pewien czas osad brunatny potażem gryzącym. Otrzymany produkt bardzo żywo wybucha za ogrzaniem do 210 stopni. Za uderzeniem lub wstrząśnieniem nie wybucha. Skład tego związku nie jest dostatecznie znany; wiemy tylko, że związek ten zawiera elementa amoniaku i tlenku platyny.



## ZWIĄZKI PLATYNY Z SIARKĄ.

§ 957. Siarek platyny odpowiadający tlenkowi otrzymuje się ogrzewając w kolbie dokładną mieszaninę chlorku platyny amoniakalnego i siarki, dopóki siarka i amoniak wydzielać się nie przestaną. Pozostający w kolbie siarek jest szary, pozoru metalicznego, bardzo kruchy, podobny do czystej platyny. Ogrzewany w zetknięciu z powietrzem, rozkłada się na siarkę, która się ulatnia i na platynę metaliczną.

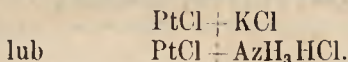
Siarek odpowiadający dwutlenkowi, otrzymuje się przepuszczając strumień siarkowodoru przez roztwór chlorku podwójnego platyny i sodu. Tworzący się osad ciemno-brunatny, staje się zupełnie czarnym po wyschnięciu: wystawiony na zetknięcie z powietrzem, bardzo się szybko rozkłada; siarka zamienia się w kwas siarczany. Siarek ten gra rolę siarkokwasu i łączy się z siarkami alkalicznymi.

## ZWIĄZKI PLATYNY Z CHLOREM.

§ 958. Chlor z platyną tworzy związki odpowiadające tlenkom.

*Chlorek platyny*,  $PtCl$  otrzymuje się ogrzewając dwuchlorek w kąpeli olejowej do 200 stopni, dopóki chlor wywięzować się nie przestanie. W tym razie dwuchlorek ustępuje połowy swego chloru i pozostawia proszek ciemno-zielony nierozpuszczalny w wodzie. Rozpuszcza on się w kwasie chlorowodorowym, a roztwór jego, czerwonej barwy, wcale niepodobny jest do roztworu dwuchlorku. Sól ta, ogrzewana niżej czerwoności, rozkłada się na chlor, który się wydziela i na platynę metaliczną. Jeżeli do roztworu chloru-

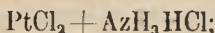
w kwasie chlorewodornym, dodamy chlorku potasu lub chlorku amoniaku, to po odparowaniu płynu, tworzą się kryształy wzoru



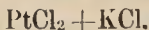
§ 959. *Dwuchlorek platyny*,  $\text{PtCl}_2$ , otrzymuje się, parując do suchości roztwór platyny w wodzie królewskiej. Otrzymany osad czerwony rozpuszcza się w wodzie i powtórnie paruje. Tym sposobem otrzymujemy masę niekryształiczną, przyciągającą wilgoć z powietrza.

Rozpuszcza się on w wodzie i wysokoku, a roztwór jego, jeżeli jest czysty i nie zawiera chlorku, jest żółto-czerwony; jeżeli zaś przeciwnie zawiera ślady chlorku, to barwa jego skłania się ku brunatnej.

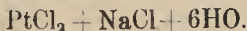
Dwuchlorek platyny z chlorkami metalicznymi i chlorowodanem amoniaku tworzy dobrze oznaczone związki; sól ta podwójna w razie amoniaku ma wzór:



a z potażem,

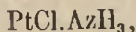


Z sodą utworzony związek zawiera 6 równoważników wody i wyraża się:



Te podwójne chlorki, rozkładane ciepłem w obecności trzech lub czterech wag chlorku alkalicznego, osadzają platynę metaliczną w postaci świetnych łuszek kryształicznych.

§ 960. Chlorek platyny  $\text{PtCl}$ , traktowany amonią gryzącą, przechodzi w związek kryształiczny zielony wzoru



nazwany *chlorkiem platyny amoniakalnym*, albo *zieloną solą Magnusa* od nazwy chemika, który go odkrył. Jeżeli

amoniakiem dalej na związek ten działać będziemy doprowadzając plyn do zawrzenia, to związek ten rozpuści się całkowicie według P. Reiset, a plyn odparowany, po ostudzeniu osadzi żółte duże kryształy, zawierające większy stosunek amoniaku, których wzór jest



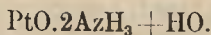
Roztwór téj soli traktowany azotanem srebra, daje osad biały chlorku srebra; współcześnie zaś tworzy się nowy związek wzoru:



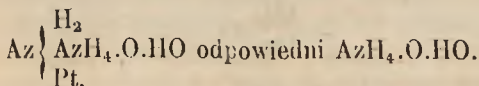
Jeżeli azotan srebra zastąpimy siarczanem, sól będzie miała wzór



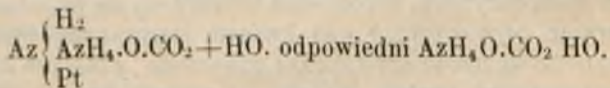
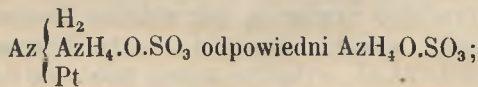
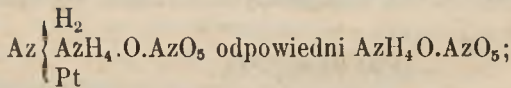
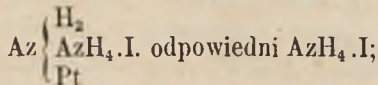
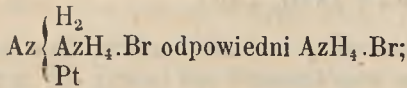
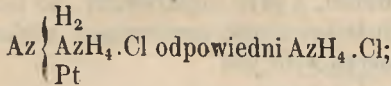
Rozmaite te produkta zawierają, jak widzimy, związek, grający rolę zasady i dający z kwasami związki. W rzeczy samej, związek  $\text{PtO} \cdot 2\text{AzH}_3$  wyłączyć można, traktując siarczan wodą barytową, dopóki osad tworzyć się nie przestanie i parując plyn w próżni nad kwasem siarczanym; wtedy otrzymuje się masa krystaliczna utworzona z białych nieprzezroczystych igielek. Materya ta posiada bardzo silne zasadowe własności, podobne do potażu; łączy się bezpośrednio z kwasami; przyciąga wilgoć z powietrza i łączy się z kwasem węglanym; amonią ze związków wyłącza. Zawiera ona 1 równoważnik wody i wyraża się wzorem



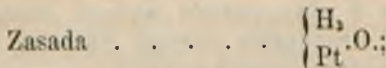
Zasadę tę uważać można jako związek utworzony z tlenku amonu, w którym 2 równoważniki wodoru zastąpione są, jeden przez amon, drugi przez platynę. Skład téj zasady wzorowałby się wtedy w sposób następujący:



Związki więc poprzednie wyrażałyby się zatem wzorami :



§ 961. Związek zasadowy  $\text{PtO} \cdot 2\text{AzH}_3 + \text{HO}$  poddany działaniu stosownie miarkowanego ciepła, wzdyma się i przybiera znaczną objętość, a współcześnie wydziela się zeń amoniak i woda. W tym razie, powstaje nowy związek grający również rolę zasady i mogący się łączyć z kwasami, z chlorem, bromem, jodem; tworzący nowy szereg soli pochodnych z tlenku amonu i wzorujących się:





Bromek . . . . .	Az	$\left\{ \begin{array}{l} H_3 \\ Pt \end{array} \right.$	.Br;
Jodek . . . . .	Az	$\left\{ \begin{array}{l} H_3 \\ Pt \end{array} \right.$	.I;
Cyanek . . . . .	Az	$\left\{ \begin{array}{l} H_3 \\ Pt \end{array} \right.$	.Cy;
Azotan . . . . .	Az	$\left\{ \begin{array}{l} H_3 \\ Pt \end{array} \right.$	O.AzO <sub>3</sub> ;
Siarczan . . . . .	Az	$\left\{ \begin{array}{l} H_3 \\ Pt \end{array} \right.$	O.SO <sub>2</sub> .

Oprócz zasady i cyanku, inne sole tego nowego związku rozpuszczając się w amonii, tworzą napowrót związki szeregu pierwszego.

Mówiąc o zasadach organicznych zobaczymy, że z amoniaku i z tlenku amonu można wyprowadzić wielką liczbę związków zasadowych, za pomocą cząstkowego lub całkowitego podstawienia ciał prostych lub złożonych, metalicznych lub niemetalicznych, za wodór, jaki amoniak i tlenek amonu w swym składzie posiadają.

#### ZWIĄZEK PLATYNY Z CYANEM.

§ 962. Cyanek platyny, PtCy, otrzymuje się ogrzewając w retorcie podwójny cyanek rtęci i platyny; wydziela się przytém cyan, rtęć się ulatnia, a w retorcie pozostaje proszkowaty osad, żółto-zielonawy, który jest cyankiem platyny, PtCy.

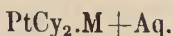
Cyanek podwójny platyny i potasu, nazywany *platynocyankiem potasu*, otrzymuje się ogrzewając dokładną mięszaninę sproszkowanej platyny i żelazo-cyanku potasu. Masa traktowana wodą, po jój odparowaniu, daje kryształy

żelazo-cyanku potasu; ale jeżeli odparujemy ług pokryształiczny, to otrzymamy nowe kryształy podwójnego cyanku platyny i potasu



Kryształy te mają postać przedłużonych słupów zakończonych czworokątną piramidą, żółtych naprzeciw światła, a białych przez jego odbicie. Wietrzeją one w powietrzu, tracą przezroczystość i przybierają różową barwę.

Wzór ogólny platyno-cyanków, można tak wyrazić:



#### SOLE TLENKU PLATYNY.

§ 963. Sole tlenku platyny dają roztwory brunatne niekryształizujące. Badanie ich, ledwie zaczęte. zbyt mało przedstawia zajęcia, abyśmy tu obszerniej o niém mówili; zajmiemy się więc tylko solami tlenniku.

#### SOLE TLENNIKU PLATYNY.

§ 964. *Siarczan tlenniku platyny* otrzymuje się traktując dwusiarek  $\text{PtS}_2$  kwasem azotnym dymiącym i dodając do płynu kilka kropel kwasu siarczanego dla odpędzenia nadmiaru kwasu azotnego; tym sposobem otrzymuje się masę brunatną rozpuszczalną w wodzie.

§ 965. *Azotan tlenniku platyny* otrzymuje się, albo traktując bezpośrednio tlenek platyny kwasem azotnym, albo dolewając azotanu srebra do roztworu dwuchlorku platyny, tworzy się wtedy chlorek srebra i azotan tlenniku pozostający w roztworze. Płyn jest zabarwiony na ciemno-brunatno.

## SPIŻE PLATYNY.

§ 966. Platyna tworzy kilka spiżów, wspomnimy tu o dwóch tylko, które niedawno przez PP. H. Sainte-Claire Deville i Debray zbadane zostały.

Dobrze oznaczony spiż platyny i cyny otrzymuje się topiąc 1 część pierwszej z 10 częściami drugiej, studząc powoli i rozpuszczając nadmiar cyny kwasem chlorowodorowym; pozostały spiż przedstawia się w postaci pięknych kulistych mass, w których znajdujemy kryształy sześciennie, albo przynajmniej romboedry, których kąty bardzo są bliskie 90 stopni. Skład tego spiżu wyraża się wzorem:



Cynk również z platyną się łączy i tworzy spiż krystaliczny, który otrzymać można topiąc platynę z nadmiarem cynku i traktując spiż kwasem chlorowodorowym, który zabiera nadmiar cynku. Skład spiżu tego, podobny do poprzedzającego, wyraża się wzorem:



§ 967. Obok platyny grupuje się kilka metalów bardzo ciekawych pod względem teoretycznym, ale badanie ich przechodzi zakres tego kursu.

CHARAKTERY WYBITNE SOLI TLENKU I TLENNIKU  
PLATYNY.

§ 968. Roztwór soli tlenku platyny ma barwę brunatną; soli tlenniku pięknie żółto-pomarańczową.

Potaż gryzący nie działa na rozcieńczony roztwór sou tlenku; w soli tlenniku tworzy osad brunatny platynianli potażu, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika.

Z solami tlenku siarkowodor i siarkowodany tworzą osady czarne; toż samo ma miejsce z solami tlenniku, osad tylko jest rozpuszczalny w wielkim nadmiarze siarkowodanu.

Wszystkie sole rozkładają się ciepłem i pozostawiają platynę metaliczną.

W solach tlenniku, żelazo tworzy czarny osad platyny metalicznej bardzo rozdrobniony.

W pracowniach chemicznych używa się powszechnie dwuchlorku platyny, jako odczynnika; dolewając do roztworu jego potażu, amonii lub węglanów tych zasad, otrzymuje się osad żółty, stanowiący chlorek podwójny. Z sodą i jej solami nie tworzy się osadu. Odczyn ten często się używa dla wykrycia w roztworze obecności jednej lub drugiej z tych zasad.



## SOLE AMONIAKALNE.

§ 969. Rozmaite związki, jakie amoniak łącząc się z kwasami tworzy, przedstawiają niezmierną ważność, z powodu uderzającego ich podobieństwa do soli tlenków alkalicznych.

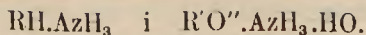
Amoniak gra jak wiemy rolę silnej zasady, zajmując prawie to samo miejsce co magnezya, pod względem dążności do łączenia się z kwasami.

Wszystkie kwasy wodorne łączą się z suchym amoniakiem; wynikające ztąd związki są lotnymi bez rozkładu i bezwodnymi. Wszystkie są rozpuszczalne i w roztworach ich łatwo znajdujemy charakter kwasów, które je utworzyły.

Bezwodniki tlenowe działając na amoniak, głęboko go zmieniają; nie tworzą one wcale z nim soli, jakby się spodziewać należało, ale przy ich zetknięciu ma miejsce istotne spalanie, które ruguje wodę i wywołuje szczególne związki całkiem nowej postaci, nie przedstawiające charakterów soli i nazwane *amidami*.

Kwasy tlenowe wodne łączą się przeciwnie z amoniakiem bardzo łatwo i tworzą sole o jednym zawsze równoważniku wody; równoważnik ten tak się zdaje niezbędnym do ich istnienia, że go ustąpić nie mogą w żadnym razie bez całkowitej w swym składzie zmiany.

Związki więc amoniakalne dadzą się w ogóle wyrazić dwoma następującymi wzorami:



Widzieliśmy zaś w pierwszym tomie, mówiąc o amoniaku, że kiedy związek ten znajduje się w obecności powstającego wodoru irteci, to tworzy się bardzo ciekawa ortęć, w której musimy przyjąć istnienie rodnika  $AzH_3$ , któremu dano nazwę *amonu*.

Dowcipna ta hipoteza. podana przez Ampère'a na którą w § 119 pilną zwróciliśmy uwagę, ma dwojaką korzyść, bo objaśnia niezaprzeczone podobieństwo istniejące pomiędzy zwykłymi związkami metalicznymi, a związkami amoniakalnemi i bardzo upraszcza wzory tych ostatnich. W rzeczy samej. jeżeli amon  $AzH_4$  wyrazimy symbolem Am, będziemy mieli:

Chlorek amonu . . .	AmCl	odpow. chl. potasu	KCl,
Jodek amonu . . .	AmI.	od. jodkowi potasu	KI,
Siarek amonu . . .	AmS.	odpow. siarkowi	KS,
Siarkowodan siarku	AmS, HS	odpow. siarkowod.	KS, HS,
Chloroplatynian	AmCl.PtCl <sub>2</sub>	odpow. chloroplat.	KCl.PtCl <sub>2</sub> ,
Siarczan . . . . .	AmO.SO <sub>3</sub>	—	KO.SO <sub>3</sub> ,
Azotan. . . . .	AmO.AzO <sub>5</sub>	—	KO.AzO <sub>5</sub> ,
Szczawian. . . . .	AmO.C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	KO.C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .

Dodajmy do tego, że większa część soli potażowych jest jednokształtna z odpowiedniami solami amoniakalnemi, a hipoteza nabierze wszystkich charakterów rzeczywistości. W chemii organicznej, kiedy będzie mowa o sztucznych zasadach alkalicznych, przedstawione będą ciekawe doświadczenia P. Hoffman, które dowodzą istnienia związków przedstawiających skład odpowiedni tlenkowi amonu i które można otrzymać odosobnione.

Teoria ta, jakkolwiek przedstawia niezaprzeczone korzyści pod względem teoretycznym, ma jednak ważną wadę, prowadzi bowiem do niedorzecznego objaśnienia tworzenia się chlorowodanu amoniaku i podobnych mu związków, a nadto zniewala do przypuszczania bytności mnóstwa nieznanych związków.

§ 970. Ogólne charaktery soli amoniakalnych są dosyć podobne do charakterów soli potażowych lub sodowych.

Wszystkie są rozpuszczalne, bezbarwne, ze smakiem szczypiącym; wszystkie są w stanie stałym, z wyjątkiem fluoboranu z nadmiarem zasady. Sole amoniakalne są obo-

jętne, alkaliczne lub zasadowe, jak sole metaliczne właściwe; sole zasadowe mają zwykle dosyć wyraźną woń amoniakalną.

Sole zawierające kwasy gazowe, ulatniają się zwykle bez zmiany; sole zawierające kwasy tlenowe stałe, rozkładają się pod wpływem ciepła, tworząc produkta, pomiędzy którymi występują zawsze amidy.

Chlor rozkłada zawsze zasadę tych soli, albo tworząc chlorek azotu, albo wydzielając azot.

Ortęć potasu ze wszystkimi temi solami tworzy ortęć amonu. Zasady pierwszej klasy wypędzają z nich zupełnie amoniak: magnezyna, tlenek miedzi, kobaltu i w ogóle tlenki tworzące z amoniakiem sole podwójne, wydalają amoniak tylko w części.

Przy rozkładzie soli amoniakalnych, kwas otrzymuje się ze wszystkimi swojemi własnościami. Przykłady: Chlorek amonu i sole srebra; siarczan amonii i sole baryty; szczywan amonii i sole wapna. Widzimy więc, że w tej klasie soli, kwas i zasada ulegają najwyraźniej ważnym prawom, podanym przez Bertholleta.

To założywszy, przebiegnijmy najważniejsze z tych soli.

#### CHLOROWODAN AMONIAKU.

§ 971. *Chlorowodan amoniaku*, czyli *chlorek amonu*. Związek ten w sztukach zowie się *salmiakiem*, albo *solą amoniacką*. Dawniej prawie wyłącznie otrzymywano go z Egiptu. W kraju tym otrzymywano go przestając sadzę powstałą przy paleniu nawozu wielbłądziego. Obecnie dla otrzymania go używa się wodnistego płynu pochodzącego z przepędzania materij zwierzęcych, albo z przepędzania węgla kamiennego przy otrzymywaniu gazu oświetlającego. Wody te zawierają węglan amonii, cedząc więc je przez siarczan wapna, otrzymujemy, w skutek podwójnego rozkładu,

węglan wapna i siarczan amonii: roztwór siarczanu amonii zagęszcza się i dodaje do niego soli kuchennej. W pewnej chwili zagęszczenia, mniej rozpuszczalny siarczan sody wydziela się, chlorek zaś amonu pozostaje w ługu pokryształicznym; otrzymuje się go więc przez odparowanie pod postacią krystaliczną, a oczyszcza przez przestalenie.

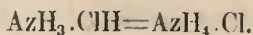
Możnaby go również otrzymać rozkładając kwasem chlorowodnym mocz zepsuty, zawierający węglan amonii powstały z rozkładu mocznika.

Używając chlorku manganu do oczyszczenia gazu, otrzymuje się również chlorowodan amonii w roztworze. Płyn ten zlany z produktów nierozpuszczalnych, daje przez odparowanie w kotłach ołowianych sałmiak krystaliczny używany do różnych celów w przemyśle.

§ 972. W handlu napotykamy go pod postacią brył półkulistych dosyć dużych otrzymanych przez przestalenie.

Posiada on pewną giętkość. Krystalizowany drogą mokrą przedstawia się pod postacią słupów bardzo cienkich połączonych nakształt listków paproci albo chorągiewek od pióra. Rozpuszcza się w 2,72 częściach wody zimnej i w swojej wadze wody wrzącej.

Używa się dla oczyszczenia niektórych metalów a mianowicie miedzi. Używają go jeszcze do strącenia platyny z jej roztworu w wodzie królewskiej. Przepędzany z wapnem niegaszonym, wydziela amoniak. Wzór jego jest:



Można go otrzymać bezpośrednio przepuszczając pod dzwon napełniony rtęcią mieszaninę chlorowodoru i amoniaku w równych objętościach.

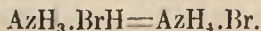
Chlorek amonu posiada wielką dążność do łączenia się z niektórymi chlorkami metalicznymi, a mianowicie klasz ostatnich i tworzenia *chloro-soli*. W różnych tych związkach gra on zupełnie taką samą rolę, jak chlorek potasu.



Prawie wszystkie tlenki metaliczne rozkładają go pod wpływem ciepła tworząc chlorki; współcześnie powstaje azot i woda. Dla tego to używa się go do czyszczenia metalów, a szczególnie miedzi. Taki wypadek zachodzi przy pobielaniu miedzianych naczyń domowych.

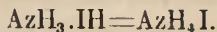
## BROMOWODAN AMONIAKU.

§ 973. *Bromowodan amoniaku* bardzo jest podobny do poprzedzającego związku. Otrzymuje się go bezpośrednio za pomocą kwasu bromowodorowego i amoniaku. Pozostawiony w powietrzu żółknie przez uwolnienie małej ilości bromu i staje się alkalicznym. Wzór jego



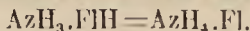
## JODOWODAN AMONIAKU.

§ 974. *Jodowodan amoniaku* otrzymuje się takim samym sposobem jak bromek. Jak poprzedzające, krystalizuje w sześciiany. Roztwór jego w zetknięciu z powietrzem, barwi się brunatno i nasycy wolnym amoniakiem. Wzór jego



## FLUOWODAN AMONIAKU.

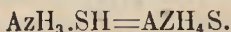
§ 975. *Fluowodan amoniaku* otrzymuje się przepędzając mieszaninę 1 części salmiaku z 2 $\frac{1}{2}$  częściami fluorku sodu. obudwóch w proszku delikatnym. Wzór jego.



## SIARKOWODANY AMONIAKU.

§ 976. *Siarkowodan amoniaku* otrzymuje się mieszając przy niskiej temperaturze suchy amoniak z siarkowodorem, w stosunku 4 do 2 na objętość. Potrzeba tu strzedz przystępu powietrza. Siarek amonu osiada na ścianach naczynia pod postacią przezroczystych kryształów, czasami nieco żółtawych. Kryształy te są bardzo lotne.

Jeżeli chcemy otrzymać jego roztwór, to dosyć jest przepuścić strumień siarkowodoru przez stężony roztwór amonii. Wzór jego jest:



Związek ten może się łączyć z siarkowodorem i tworzyć związek



odpowiadający siarkowodanowi potażu.

Siarkowodan amoniaku ciągle się używa jako odczynnik w pracowniach chemicznych. W rzeczy samej, dolany do roztworu solnego metalów należących do pięciu klas ostatnich, tworzy osady siarków, których barwa lub rozpuszczalność w nadmiarze siarku alkalicznego, daje bardzo ważne wskazówki co do przyrody metalu znajdującego się w roztworze.

Roztwór siarków amonu w powietrzu barwi się szybko żółto-pomarańczowo z powodu tworzenia się siarkosiarków.

§ 977. *Siarko-siarek amonu*. Związek ten, zbliżający się do dwusiarku potasu, znany jest pod nazwą *plynu dymiącego Boylego* od nazwiska wynalazcy. Wydaje on w powietrzu gęste dymy, ale zaledwie dymi w dzwonie pełnym wodoru lub azotu. Produkt ten przygotowuje się przepędzając mieszaninę 1 części wapna z 1 częścią salmiaku i 1/4 części siarki.

P. Fritsche winniśmy wykrycie szeregu siarko-amonowych, dokładnie oznaczonych związków, które bardzo łatwo krystalizują i odpowiadają wielosiarkom potasu. Podajemy tu ich wzory:

*Trójsiarek siarkowodanu amoniaku*

czyli *czterosiarek amonu* . . .  $AzH_3.HS.S_3$  czyli  $AzH_4.S_4$ ,

*Czterosiarek siarkowodanu amoniaku*

czyli *pięcosiarek amonu* . . .  $AzH_3.HS.S_4$  czyli  $AzH_4.S_5$ ,

*Sześćsiarek siarkowodanu amoniaku*

czyli *siedmiosiarek amonu* . . .  $AzH_3.HS.S_6$  czyli  $AzH_4.S_7$ .

Siarkowodan amoniaku łączy się z siarkiem węgla, z siarkami fosforu, arsenu i antymonu, z dwusiarkiem cyny i t. p., i daje dobrze oznaczone związki, zwane *siarkosolami amoniakalnemi*.

#### WĘGLANY AMONII.

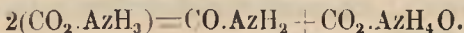
§ 978. *Węglany amonii*. Znamy ich trzy, a mianowicie:

1. Węglan obojętny . . .  $CO_2.AzH_4O$ ,
2. Półtorowęglan . . .  $\frac{3}{2}CO_2.AzH_4O$ ,
3. Dwuwęglan . . .  $2CO_2.AzH_4O + HO$ .

Węglanu obojętnego amonii nie znamy w stanie wolnym, ale tylko rozpuszczony w wodzie. Jeżeli roztwór taki parujemy, to sól rozkłada się na dwuwęglan i amoniak.

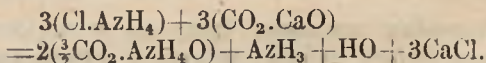
*Węglan bezwodny* otrzymuje się mieszając 1 objętość suchego kwasu węglanego z 2 objętościami suchego amoniaku. Tworzy się wtedy biały stały proszek, krystalizujący na ścianach naczynia. Używając nadmiaru jednego lub drugiego gazu, związek następuje zawsze w tymże samym na objętość stosunku, byleby gazy były suche. Sól ta traktowana wodą przechodzi w półtorowęglan. Racyonalniej

może uważać go należy za mieszaninę węglanu obojętnego z karbamidem. W rzeczy samej



§ 978. *Półwęglan*, znany pod nazwiskiem *soli lotnej angielskiej*, otrzymuje się ogrzewając w glinianej retorcie mieszaninę 8 części salmiaku z 10 częściami kredy; potrzeba pamiętać, aby materye te były zupełnie suche. Półtorowęglan zagęszcza się w odbieralniku pod postacią białej, przeświecającej masy, przedstawiającej budowę krystaliczną.

Powstawanie téj soli objaśnia się następującym równaniem:



W sztukach, używa się lutowanych retort szklanych; odbieralnik jest ołowiany i składa się z dwóch części, co daje możność wyjęcia soli bez tłuczenia naczynia.

Sól ta przedstawia szczególne zjawisko: przy przepędzaniu jój, kwas węglany i amoniak uwalniają się i mogą w stanie gazowym przez czas pewien pozostawać: po niejakiem dopiero czasie, ich związek się przywraca.

§ 979. *Dwuwęglan* otrzymuje się przepuszczając strumień kwasu węglanego przez roztwór amonii gryzącej lub półtorowęglanu amonii. Jest dosyć rozpuszczalny w wodzie. Nie posiada żadnej woni amoniakalnej. Smak jego i odczyn nie są alkaliczne.

Roztwór jego ogrzany, rozkłada się; część kwasu węglanego wydziela się i sól przechodzi w półwęglan.

#### BORANY AMONII.

§ 980. Kwas borowy tworzy trzy oznaczone związki



z amoniakiem: sól obojętną, półtorosól i dwusól. Pierwsza tylko dobrze jest znana, dwie drugie zaledwie były badane.

*Boran obojętny* otrzymuje się rozpuszczając kwas borny w wielkim nadmiarze amonii słabiej i poddając płyn parowaniu. Krystalizuje w słupy rombowe, zawierające 4 równoważniki wody krystalicznej i wietrzejące w powietrzu. Czerwona temperatura rozkłada je całkowicie, amoniak się wydziela a pozostałość jest kwasem bornym.

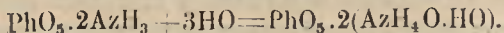
*Dwuboran* otrzymuje się rozpuszczając na gorąco w amonii gryzącej taką ilość kwasu bornego, aby odczyn alkaliczny znikł całkowicie. Płyn ostudzony osadza sól pod postacią słupów sześciokątnych.

*Półtoroboran* otrzymuje się nasycając krystaliczny kwas borny suchym gazowym amoniakiem.

## FOSFORANY AMONII.

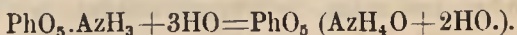
§ 981. *Kwas fosforowy* z amoniakiem tworzy dwa oznaczone związki.

*Fosforan obojętny* krystalizuje w słupy sześciokątne, zakończone czworokątnymi piramidami. Smak ma szczypiący; na syrop fiołkowy działa alkalicznie. Bardzo jest rozpuszczalny w wodzie i wietrzeje w suchym powietrzu. Rozkłada się pod wpływem wysokiej temperatury; amoniak się wydziela, a pozostałość stanowi kwas fosforowy pod postacią szkła stopionego. Wyraża się wzorem



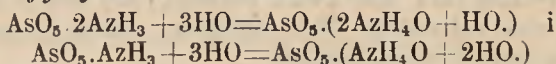
§ 982. *Dwufosforan* przygotowuje się nasycając amoniakiem kwaśny fosforan wapna otrzymany przez traktowanie wypalonych kości rozcieńczonym kwasem siarczanym. Przez odparowanie płynu, otrzymuje się duże kryształy.

Ciepło rozkłada go jak poprzedni. Wyraża się wzorem:



## ARSENIANY AMONII.

§ 983. *Kwas arsenny* z amoniakiem tworzy dwa związki, przedstawiające największe do poprzednich podobieństwo. Wyrażają się one wzorami:



## SIARCZANY AMONII.

§ 984. *Siarczan amonii obojętny* otrzymuje się albo nasycając kwasem siarczanym płyn amoniakalny, otrzymany przez przepędzanie materij zwierzęcych, albo przepuszczając płyn ten przez cedzidło gipsowe.

Największa część siarczanu amonii, jaka się obecnie w Paryżu otrzymuje, pochodzi z moczu. W tym celu, do wielkiego żelaznego kotła walcowej postaci, wlewa się mocz zgniły i kładzie wapno gaszone; tym sposobem wydziela się wolny amoniak, który przepuszczają przez kwas siarczany gęsty na 52 stopnie. Roztwór następnie paruje się do krystalizacyi w kotłach ołowianych.

Wody amoniakalne otrzymane w fabrykach gazu do oświetlania mogą być traktowane takim samym sposobem.

Możnaby jeszcze działać siarczanami metalicznymi na wody amoniakalne; najstosowniejszym zaś w tym razie byłby koperwas zielony czyli siarczan tlenku żelaza.

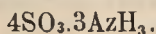
Siarczan amonii krystalizuje w słupy sześciokątne, zakończone sześciokątnymi piramidami. Rozpuszcza się w 2 częściach wody zimnej i 1 części wody wrzącej. Nie zmie-

nia się w powietrzu w zwyczajnej temperaturze, wietrzeje w gorącym powietrzu. Pod wpływem wyższej temperatury traci część swój amonii i przechodzi w siarczan kwaśny. Bardziej ogrzewany wydziela azot, wodę i przechodzi w siarcon, który się zagęszcza pod postacią białego proszku. Łączy się z siarczanem glinki i tworzy ałun amoniakalny. Wzór jego



Siarczan amonii tworzy wiele soli podwójnych, jednokształtnych z odpowiadającymi solami potażu; 1 równoważnik amoniaku i 1 równoważnik wody czyli 1 równoważnik tlenku amonu, zastępuje 1 równoważnik potażu.

§ 985. Jeżeli zamiast działania wodnym kwasem siarczanym na roztwór amonii gryzącej albo węglanu amonii, połączymy bezwodnik siarczany z suchym amoniakiem, otrzymany związek wyrażony wzorem:



i zwany *sulfamidem*. Własności amoniaku i kwasu siarczanego są całkowicie ukryte w tym ciekawym związku.

Połączenie to rozpuszczone w wodzie i traktowane wodą barytową lub chlorkiem barytu amoniakalnym, daje nowy związek pochodny wyrażony wzorem:



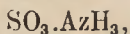
Przepuszczając strumień starannie wysuszonego amoniaku do flaszki zawierającej bezwodnik siarczany i powolnie studzonej, otrzymuje się, według P. Henryka Rose, dwa jednoskładne związki, które chemik ten zowie *parasulfatamonem* i *sulfatamonem*.

Pierwszy otrzymuje się nasycając niezupełnie bezwodnik siarczany amoniakiem, drugi przeciwnie, przepuszczając amoniak w wielkim nadmiarze do flaszki zawierającej bezwodnik.

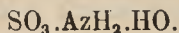
Pierwszy z roztworu wodnego osiada w wielkich kryształach, które są pochodną formą z ośmiościanu o podstawie kwadratowej.

Drugi przedstawia się w drobnych massach białych niekryształicznych. Ten ostatni strąca natychmiast sole barytowe, kiedy pierwszy wcale ich nie strąca.

Obadwa te produkta są jednoskładne i skład ich wyraża się wzorem



który właściwiejby może należało pisać



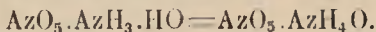
§ 986. Kwas siarkawy i podsiarczany działając na wodny roztwór amoniaku, dają produkta krystalizujące przez odparowanie.

Kwas siarkawy i amoniak, należycie suche, działając na siebie, dają produkt zwany *siarkoimidem*, mający własności podobne do sulfamidu.

#### AZOTAN AMONII.

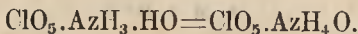
§ 987. *Azotan amonii* krystalizuje w długie słupy sześciokątne, przezroczyste, obdarzone wielkim blaskiem. Smak jego szczypiący, bardzo jest rozpuszczalny w wodzie i rozpuszczając się w niej, dosyć znaczne wywołuje zimno.

Zlekką ogrzewany topi się w wodzie krystalicznej i staje się nieprzezroczystym. W 200 stopniach rozkłada się na wodę i tlenek azotu. Jeżeli rozkład uskutecznia się zbyt szybko, to tlenek pomieszany bywa z dwutlenkiem. Wrzucany do tygielka do czerwoności rozpalonego, nagle się zapala i tworzy wtedy zwykłe produkta rozkładu azotanów. Wzór jego jest

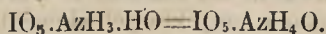




§ 988. *Chloran amonii* piorunuje i wybucha za ogrzaniem. Podobny jest do chloranu potażu. Wzór jego



§ 989. *Jodan amonii* otrzymuje się nasycając kwas jodny amoniakiem. Przedstawia się pod postacią kryształów ziarnistych, wybuchających za nagłym ogrzaniem. Wzór jego



§ 990. Amoniak łącząc się z rozmaitemi chlorkami metalicznymi i niemetalicznymi daje bardzo ważne związki.

W pewnych wypadkach, bezwodny amoniak łączy się z chlorkami i zdaje się grać rolę wody w wielu związkach.

W innych razach tworzy się z jednej strony kwas chłorowodorowy łączący się z nadmiarem amoniaku, a z drugiej, amid.

Kiedyindziej, otrzymuje się znowu salmiak i azotek. Nakoniec, jeżeli metal nie może w tych okolicznościach, w których odczyn się odbywa, tworzyć związku, to wydziela się w stanie metalicznym.

Względem wielu tlenosoli, amoniak zachowuje się tak, jak względem chlorków odpowiednich. Związki te łatwo się otrzymują poddając sole bezwodne strumieniowi suchego amoniaku, dopóki pochłanianie nie ustanie.

Sole bezwodne posiadające własność łączenia się z wodą i tworzenia oznaczonych krystalicznych związków, łączą się również z małym wyjątkiem z amoniakiem, który albo w całości, albo w części, zastępuje ową wodę krystaliczną.

## A M I D Y.

§ 991. Jeżeli jakąkolwiek sól amoniakalną działaniu miernego ciepła poddawać będziemy, to woda się wydziela, i otrzymujemy pozostałość, w której już nie znajdujemy własności ani kwasu, ani amoniaku. Jeżeli produkt taki poddamy warunkom, przy których elementa wody pochłonać może, to sól amoniakalna natychmiast napowrót powstaje.

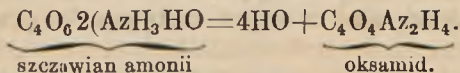
Taki fakt ciekawy, był po raz pierwszy przez P. Dumas spostrzeżony przed trzydziestu laty przy poddawaniu szczawianu amoniaku suchem przepędzaniu. Produkt wynikły, nazwany przez P. Dumas *oksamidem*, uważać można za typ mnogiej rodziny, której dano nazwę *amidów*. Po tém świetnym odkryciu nastąpiło mnóstwo podobnychże spostrzeżeń i grupa amidów jest dziś jedną z najważniejszych i najlepiej znanych w chemii.

Rozróżniają trzy rodzaje amidów, a mianowicie:

- Amidy obojętne;
- Amidy kwaśne;
- Amidy zasadowe.

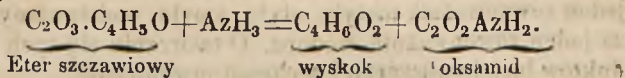
§ 992. Amidy obojętne otrzymać można rozmaitemi sposobami.

Pierwszy polega na przepędzaniu soli amoniakalnych; tym sposobem P. Dumas otrzymał po raz pierwszy oksamid. W rzeczy samój:



Drugi sposób, daleko dogodniejszy w użyciu, polega na działaniu płynnej amonii na eter kwasu, którego amid otrzymać chcemy. Tak oksamid otrzymać można działając

wodnym roztworem amonii na eter szczawiowy; w rzeczy samej

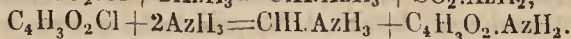
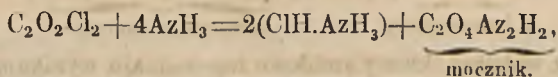


Sposób ten ma ogólne zastosowanie i pozwala obliczyć ilość amidu, jaki ma powstać, kiedy przy przepędzaniu soli amoniakalnych tworzy się wielka ilość produktów podrzędnych kosztem znacznym materji, o którą nam chodzi.

W niektórych razach, amid tworzy się natychmiast: taki przypadek ma miejsce przy eterze szczawiowym; kiedyin-dziej znowu, zetknięcie trwać musi kilka godzin. Są nakoniec amidy, które do zupełnego utworzenia swego, wielu wymagają miesięcy. W tym razie, można bardzo przyspieszyć utworzenie się amidu wprowadzając mieszaninę amoniaku i eteru do rurki zatopionej nad lampą i poddając ją przez wiele dni na działanie stustopniowej temperatury.

Można również otrzymać amidy przez wzajemne działanie suchego amoniaku i kwasów bezwodnych. Tego sposobu używa się powszechnie dla otrzymania amidów kwaśnych.

Wielką liczbę nakoniec amidów otrzymać można działając suchym amoniakiem na związki chlorowe; tak na przykład, działaniem suchego amoniaku na kwas chlorowęglany, na kwas chlorosiarczany i na chlorek acetylu, otrzymuje się karbamid, sulfamid i acetamid; tworzy się tu nadto pewna ilość salmiaku. Rozmaite te odczyny objaśnić można w sposób następujący:

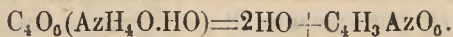


Jeżeli użyty chlorek, bromek i jodek zawierają rodniki działające na sposób wodoru, jak metyl, etyl, amyl, fenyl i t. p., to otrzymany amid posiada w tym razie silne zasa.

dowe własności, i jest wtedy prawdziwym amoniakiem, różniącym się tém tylko od zwyczajnego amoniaku, że w nich jeden równoważnik metylu, etylu, amylu, podstawiony jest za jeden równoważnik wodoru. O tworzeniu się tych produktów będzie obszerniej w chemii organicznej.

P. Gerhardt radzi suchy amoniak zastępować bezwodnym węglanem amonii. Sposób ten, dosyć dogodny przy otrzymywaniu amidów nierozpuszczalnych albo mało rozpuszczalnych, polega na bezpośredniem na zimno traktowaniu stałego handlowego węglanu amonii chlorkami odpowiedniemi kwasom, z których amidy utworzyć chcemy. Dosyć jest utrzeć w moździerzu chlerek z węglanem amonii i ogrzewać zlekką, a otrzyma się odpowiedni amid, który następnie kilkokrotnem zimną wodą przemyciem oczyszcza się od salmiaku i nadmiaru węglanu.

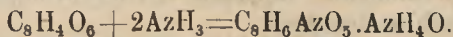
Sole amoniakalne kwasów wielozasadowych, poddane działaniu umiarkowanego ciepła, wydzielają wodę, pozostawiając amidy kwaśne, które zowią *kwasami amidowemi*. Tak się dzieje przy przepędzaniu dwuszcza wianu amonii.



Dwuszcza wian amonii

Kwas oksamowy.

Te same kwaśne amidy powstają jeszcze, działając suchym amoniakiem na kwas wielozasadowy bezwodny. W tym razie, tworzy się sól amoniakalna kwasu amidowego. Z kwasem naprzykład bursztynowym bezwodnym mamy:



k. bursztynowy

bursztynian amonii.

Jak widzimy, kwasy amidowe tego rodzaju wynikają z redukcyjnego działania, jakie amoniak wywiera na cząsteczkę dwuzasadowego kwasu, który przechodzi w kwas jednozasadowy.

Jeżeli działanie powyższe na kwas jednozasadowy wywar-  
te zostanie, to otrzymujemy amid obojętny. Tym sposobem

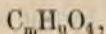


kwasy octowy i benzoesowy przechodzą w acetamid i benzamid. Można wszelako produkta te zmienić w kwasy amidowe, lecz ponieważ skład tych ostatnich całkowicie jest różny od składu produktów poprzedzających, dosyć więc jest w kwasie normalnym zamiast cząsteczki wodoru podstawić równoważnik.

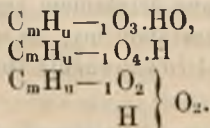


a nowy produkt zawierać będzie też samą ilość tlenu, co i materya pierwotna.

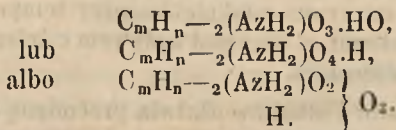
Dla uogólnienia tych przemian, weźmy jakikolwiek kwas jednozasadowy, którego skład wyrażmy wzorem



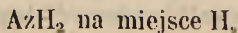
jakikolwiek będzie wzór równoważny dla wyrażenia jego składu:



Jeżeli na produkt ten działamy cząsteczką amoniaku i jeżeli na miejsce cząsteczki wodoru nie dającą się zastąpić metalami, wprowadzimy  $\text{AzH}_2$ , będziemy mieli



Produkt ten przedstawiając skład zupełnie podobny do składu kwasu pierwotnego, będzie posiadał jak ten ostatni własności kwasowe i z zasadami będzie mógł tworzyć sole dobrze oznaczone, a nadto wprowadzenie związku



nadaje mu charakter słabiej zasady, a więc robi go zdolnym

do łączenia się z kwasami, z którymi również tworzyć będzie dobrze oznaczone sole.

Takimi są związki znane pod nazwą kwasu *benzamidowego*, *toluamidowego*, *kuminamidowego* i t. p., które uważać można za pochodne z kwasu benzoowego, toluowego, kuminowego i t. p. przez podstawienie  $AzH_2$  za H, a które utworzyć można albo działając amoniakiem na kwas chlorobenzoesowy, chlorotoluowy, chlorokuminowy, albo rozkładając siarkowodorem lub solami tlenku żelaza kwas nitrobenzoesowy, nitrotoluowy i t. p.

W tejże samej grupie mieszczą się glikokolla, alanina, leucyna i t. p., które uważać można, jak to P. Cahours okazał, jako kwasy amidowe kwasu octowego, propionowego, kapronowego. W rzeczy samej, fakt ten doświadczalnie stwierdzić można.

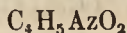
Zmiany te wywołane działaniem amoniaku, łatwo się objaśniają, jeżeli się zastanowimy, że w jednym razie związek  $AzH_2$  zastępuje 1 równoważnik tlenu, w drugim 1 równoważnik wodoru.

§ 993. Amidy łącząc się z pierwiastkami wody, tworzą napowrót sole amoniakalne. Można tego dokazać, gotując je długo z wodą w wolnym powietrzu; w tym razie, przemiana bardzo jest powolna. Daleko szybciej to następuje, jeżeli robimy w naczyniu zamkniętym przy temperaturze wyższej nad 100 stopni, a więc pod wpływem ciśnienia wyższego, niż jedna atmosfera.

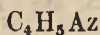
Obecność kwasów i alkaliów ułatwia przemianę amidów w sole amoniakalne z powodu powinowactwa pierwszych do amoniaku, a drugich do kwasów powstać usiłujących. Jeżeli robota odbywa się na zimno, to działanie bardzo jest powolne, ale przeciwnie się dzieje przy temperaturze wrzenia: takie wypadki dają kwasy i zasady rozcieńczone wodą. Kwasy stężone całkiem inaczej działać mogą; tak kwas siarczany rozcieńczony daje z oksamidem siarczan amonii i kwas szczawiowy, kiedy kwas siarczany stężony daje

także siarczan amonii, ale współcześnie wydziela się kwas węglany, tlenek węgla i cyan.

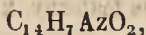
Amidy kwasów jednozasadowych poddane współczesnemu działaniu ciepła i ciał odwadniających, tracą dwa równoważniki wody i tworzą związki, znane pod nazwą *nitryłów*; tak acetamid



daje związek



zwany *acetonitrylem*; benzamid

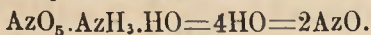


daje  $C_{14}H_5Az$

nazwany *benzonitrylem*.

Nitryle przechodzą napowrót w amidy przez połączenie się z 2 równoważnikami wody, a więc i w sole amoniakalne łącząc się z 4 jej równoważnikami. Kwas zatem jednozasadowy, tracąc dwa równoważniki wody tworzy amid; tracąc zaś 4, tworzy nitryl. Tlenek azotu otrzymany przez przepędzanie kwasu azotowego, przedstawia nitryl azotowy.

W rzeczy samój,



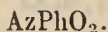
Kwasy amidowe, tracąc dwa równoważniki wody, dają amidy innego rodzaju, zwane *imidami*, które względem kwasów z których powstały tak się zachowują, jak nitryle względem amidów obojętnych.

§ 994. Porównywając poprzedzające związki z materyą otrzymaną przez działanie potasu na amoniak, zawnioskowano, że związki te uważać można za połączenia związku  $AzH_2$ , równoważnego z O. lub z Cl, któremu nadano nazwę *amidu*, z rodnikami rozmaitych kwasów, tworząc amidki podobne do tlenków. Kiedy zaś później, przez powolne

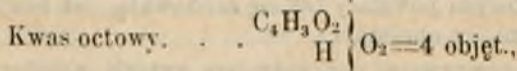
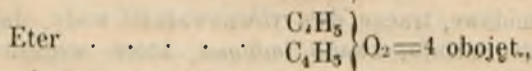
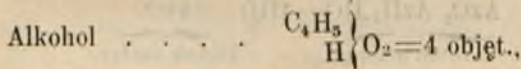
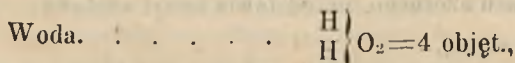
ogrzewanie soli amoniakalnych kwaśnych utworzonych przez wielozasadowe kwasy, albo przez działanie suchego amoniaku na bezwodniki odpowiednie, otrzymano nowe związki, nazwane *kwasami amidowemi*, to w składzie tych ciał niepodobna było przypuścić istnienia amidu  $AzH_2$ . Wtedy to P. Laurent wprowadził nowy rodnik, utworzony z azotu i wodoru, który nazwał *imidem* i któremu naznaczył wzór:



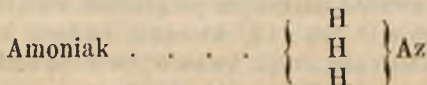
Ale nowy ten rodnik stał się wkrótce niewystarczającym z powodu odkrycia nowych amidów całkowicie pozbawionych wodoru: taki wypadek ma miejsce w jednym z amidów utworzonych przez kwas fosforowy, którego skład wyraża się wzorem:



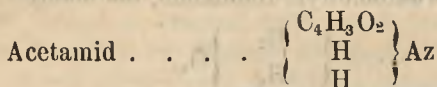
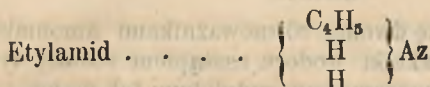
Otóż P. Gerhardt, dla usunięcia wszystkich tych trudności, proponuje, ażeby wszystkie amidy wyprowadzać z typu amoniaku, takim samym sposobem, jak z typu wody wyprowadza alkohole, etery i kwasy. Tak jak wzory alkoholu, eteru i kwasu octowego pisać można biorąc za punkt wyjścia, wodę.



tak samo, wychodząc z typu amoniaku, mielibyśmy:



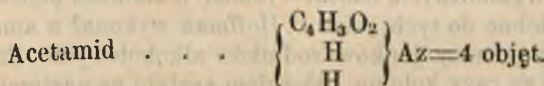
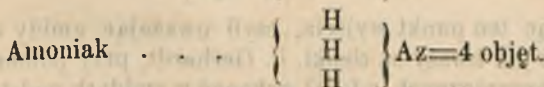
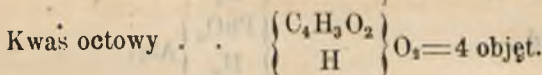
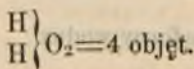




Jeżeli kwasem *jednozasadowym* nazwiemy kwas pochodzący z 1 równoważnika wody



w którym 1 równoważnik wodoru zastąpiony jest rodnikiem ujemnym, acetylem, benzoilem i t. p., to amid odpowiadający obojętnej soli tego kwasu, wyrazi się przez 1 równoważnik amoniaku, w którym 1 równoważnik wodoru zastąpiony zostanie tym samym ujemnym rodnikiem; będzie więc:

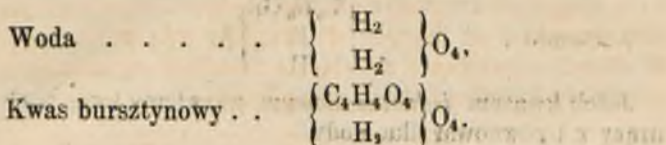


Jeżeli kwasem *dwuzasadowym* nazwiemy kwas pochodzący z 2 równoważników wody

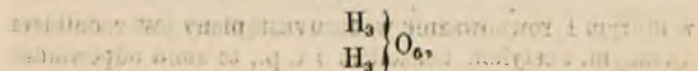


w której 2 równoważniki wodoru zastąpione są ujemnym rodnikiem, to wtedy amid odpowiadający soli obojętniej te-

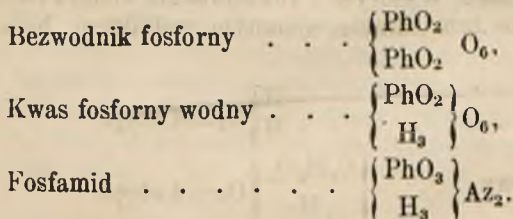
go kwasu wyrazi się dwoma równoważnikami amoniaku, w którym 2 równoważniki wodoru zastąpione zostały tym samym ujemnym dwuatomowym rodnikiem; tak mamy



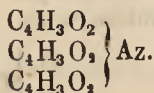
Jeżeli podobnie kwas trzypasadowy uważać będziemy za kwas pochodzący z 3 równoważników wody



będziemy mieli:



Obierając ten punkt wyjścia, czyli uważając amidy za azotki, tak jak kwasy za tlenki, P. Gerhardt, przy pomocy chlorków organicznych, zdołał wykonać w amidach podstawienia podobne do tych, jakie P. Hoffman wykonał w amoniaku przy pomocy jodków rodników alkoholowych. Tak działając dwa razy kolejno, chlorkiem acetylu na acetamid, otrzymujemy ostatecznie związek



Jedyna różnica pomiędzy produktami podstawień P. Hoffmana a P. Gerhardta leży w tém, że kiedy w pierwszych charakter zasadowy amoniaku całkowicie pozostaje, dru-

gie przeciwnie, przybliżają się do kwasów. Ztąd wynika, że jeden i tenże sam typ może obejmować zarazem kwasy, zasady i ciała obojętne; pierwsze leżą na jednym krańcu seryi, drugie na drugim, ciała zaś obojętne, stanowiąc niejako przejście od jednych do drugich, leżą w środku.— W chemii organicznej, mówiąc o zasadach organicznych, jeszcze raz kwestya ta rozbieganą będzie.

---



nr. 120





# SPIS RZECZY

zawartych w tomie drugim.

---

	Strona.
Klasyfikacya <b>metalów</b> . . . . .	1
Własności fizyczne metalów. Nieprzezroczystość . . .	5
Blask . . . . .	6
Barwa . . . . .	6
Krystalizacya . . . . .	7
Kowalność . . . . .	8
Ciągłość . . . . .	10
Wytrzymałość. . . . .	11
Przewodnictwo ciepła i elektryczności . . . . .	12
Twardość . . . . .	16
Ciepło właściwe . . . . .	16
Stan rodzimy. Dobywanie . . . . .	18
Czy metale są pierwiastkami, czy ciałami złożonemi .	19
Spize . . . . .	20
Okoliczności, w których następuje utlenienie metalów	24
Działanie suchego i wilgotnego tlenu na zimno i na gorąco . . . . .	26
Klasyfikacya <b>tlenków</b> . . . . .	28
Własności fizyczne tlenków. Działanie ciepła, elektry- czności, światła . . . . .	30
Własności chemiczne. Działanie tlenu . . . . .	30

	Strona.
Działanie wodoru i węgla . . . . .	31
Działanie chloru . . . . .	32
Działanie siarki . . . . .	33
Działanie fosforu . . . . .	34
Działanie metalów . . . . .	35
Działanie związków . . . . .	35
Otrzymanie. . . . .	36
Zjawiska zachodzące przy zetknięciu <b>siarki z metalami</b>	36
Własności fizyczne. Działanie ciepła, elektryczności i t. p.	38
Własności chemiczne. Działanie wodoru, węgla i t. p.	40
Działanie tlenu . . . . .	40
Klasyfikacya siarek . . . . .	42
Sposoby otrzymania. Sposoby rozpoznania . . . . .	43
<b>Selenki i tellurki</b> . . . . .	45
Działanie chloru na metale . . . . .	46
Klasyfikacya <b>chlorków</b> . . . . .	47
Własności fizyczne. Działanie ciepła, elektryczności i t. p.	48
Własności chemiczne. Działanie metaloidów . . . . .	50
Działanie metalów. Działanie wody . . . . .	51
Działanie kwasów. . . . .	52
Działanie zasad, i t. p. . . . .	53
Otrzymywanie. . . . .	54
<b>Bromki</b> . Ich podobieństwo do chlorków . . . . .	57
<b>Jodki</b> . . . . .	58
<b>Fluorki</b> . . . . .	60
<b>Cyanki</b> . . . . .	61
<b>Azotki</b> metaliczne. . . . .	62
<b>Fosforki</b> . . . . .	64
<b>Arsenki</b> . . . . .	65
Określenie nazwy <b>sól</b> . . . . .	66
Sole obojętne, sole kwaśne, sole zasadowe . . . . .	67
Obojętność oparta na odczynnikach barwnych. . . . .	68
Obojętność opartą na składzie soli. . . . .	70
Własności fizyczne. Barwa, smak. . . . .	74
Działanie ciepła . . . . .	75

Działanie światła i elektryczności . . . . .	76
Działanie wody ciekłej na sole . . . . .	77
Oznaczenie rozpuszczalności soli przy różnych temperaturach . . . . .	79
Wykreślenie krzywych rozpuszczalności. . . . .	84
Mieszankiny oziębiające . . . . .	86
Sole i lód . . . . .	87
Sole i para wodna. Sole wietrzejące. Sole rozpuszczające się . . . . .	88
Woda mechaniczna. krystaliczna, składowa . . . . .	89
Oznaczenie ilości wody zawartej w soli . . . . .	92
Prawa Bertholleta. Działanie kwasów na sole . . . . .	93
Działanie zasad na sole. . . . .	98
Działanie wzajemne soli na siebie, drogą suchą i drogą mokrą . . . . .	100
Działanie soli rozpuszczalnych na sole nierozpuszczalne	109
Charaktery wybitne soli. Chlorki. Bromki . . . . .	113
Jodki. Fluorki. . . . .	114
Cyanki Siarki. Fosforki. Azotany . . . . .	115
Azotony. . . . .	117
Fosforany, Fosforony. Podfosforony . . . . .	117
Arseniany. Arseniony. . . . .	118
Siarczany . . . . .	120
Siarkony. Podsiarczany. Chlorany. . . . .	121
Nadchlorany. Podchlorony. Borany . . . . .	122
Krzemiany. Węglany. . . . .	123
Otrzymywanie i własności potasu . . . . .	126
Tlenki potasu . . . . .	132
Wodan potażu. . . . .	134
Chlorek i bromek potasu . . . . .	137
Jodek i cyanek potasu . . . . .	138
Siarki potasu . . . . .	140
Sole potażu. Węglany potażu . . . . .	141
Próby alkalimetryczne . . . . .	142
Siarczany potażu . . . . .	145

	Strona.
Siarkony potażu. Krzemiany . . . . .	146
Azotan potażu . . . . .	148
Różne sposoby tworzenia się azotanów . . . . .	148
Sztuczne saletrarnie . . . . .	150
Otrzymywanie i oczyszczanie saletry . . . . .	150
Działanie ciał prostych na azotan potażu . . . . .	153
Proch strzelniczy . . . . .	154
Azot i nitrosiarczan potażu . . . . .	159
Sole siarkoazotowe . . . . .	161
Chloran potażu . . . . .	162
Podchloron i cyanian potażu . . . . .	164
Charaktery soli potażowych . . . . .	165
Otrzymywanie i własności <b>sodu</b> . . . . .	166
Tlenki sodu. . . . .	168
Chlorek sodu. Sposoby dobywania. . . . .	169
Węglany sody. Soda sztuczna. . . . .	175
Boran sody. . . . .	178
Krzemiany sody . . . . .	180
Szkła. . . . .	180
Kryształ i emalia . . . . .	185
Odszklenie. Odhartowanie . . . . .	188
Zmiany szkła . . . . .	190
Siarczany sody i podsiarkon . . . . .	193
Fosforany sody . . . . .	195
Azotan sody . . . . .	198
Charaktery soli sodowych. <b>Lityn</b> i jego związki. . . . .	198
Otrzymanie <b>barytu</b> . . . . .	201
Tlenki. Otrzymywanie i własności baryty gryzącej. . . . .	201
Dwutlenek barytu. . . . .	202
Siarek i chlorek barytu . . . . .	203
Sole baryty. Charaktery wybitne. . . . .	205
<b>Stront</b> . . . . .	205
<b>Wapień</b> . . . . .	207
Tlenki. Wapno. . . . .	207
Wapno chude, tłuste, hydrauliczne. Cementy . . . . .	211



	Strona
Węglan wapna. . . . .	215
Siarczan wapna. Gips. stiuk i t. p. . . . .	217
Fosforany wapna . . . . .	220
Podchloron wapna i próby chlorometryczne. . . . .	221
Charaktery soli wapiennych. . . . .	224
Otrzymywanie i własności <b>magnezu</b> . . . . .	225
Magnezja. . . . .	227
Chlorek i fluorek magnezu. Siarczan magnezyi. . . . .	228
Krzemiany magnezyi. . . . .	230
Węglan i fosforan magnezyi . . . . .	230
Charaktery soli magnezjowych . . . . .	232
<b>Glucyn</b> . . . . .	232
Otrzymywanie i własności <b>glinu</b> . . . . .	234
Tlenek glinu czyli glinka . . . . .	238
Chlorek glinu . . . . .	240
Bromek i fluorek glinu. Siarczan glinki . . . . .	241
Ałuny . . . . .	243
Gliny i wyroby garncarskie . . . . .	245
Charaktery soli glinkowych . . . . .	257
Otrzymywanie <b>manganu</b> w pracowniach chemicznych . . . . .	258
Tlenek manganu . . . . .	259
Tlennik manganu . . . . .	261
Dwutlenek manganu . . . . .	261
Próby braunsztejnu . . . . .	263
Kwas manganny . . . . .	266
Kwas nadmanganny . . . . .	268
Chlorek i siarczan manganu. . . . .	269
Węglan manganu. Charaktery soli manganowych . . . . .	271
Otrzymywanie czystego <b>żelaza</b> w pracowniach chemicznych. . . . .	272
Własności ogólne żelaza. . . . .	273
Tlenek żelaza. Tlennik żelaza . . . . .	275
Tlenek magnetyczny . . . . .	276
Kwas żelazny . . . . .	277
Siarki żelaza . . . . .	278

	Strona.
Chlorki żelaza . . . . .	280
Cyanki żelaza. Żelazocyanki i nadżelazocyanki . . . . .	281
Węgliki żelaza . . . . .	288
Siarczany żelaza . . . . .	290
Charaktery wybitne soli żelaznych . . . . .	292
Różne rudy żelaza . . . . .	293
Próba rudy żelaznej drogą suchą . . . . .	295
Próba drogą moką . . . . .	297
Obrabianie rud żelaznych. Metoda katalońska . . . . .	297
Metoda pieców wielkich . . . . .	300
Teorja wielkiego pieca . . . . .	301
Surowiec. Surowiec szary i biały . . . . .	310
Fryszowanie w ogniskach . . . . .	318
Fryszowanie metodą angielską. Rafinowanie i pudlin- gowanie . . . . .	320
Żelazo handlowe. Stal. Różne jej odmiany . . . . .	323
Hartowanie i odhartowywanie . . . . .	340
Rozbiór stali i surowcu . . . . .	345
Otrzymanie i własności <b>chromu</b> . . . . .	347
Tlenek chromu . . . . .	349
Tlennik chromu . . . . .	349
Kwas chromny. . . . .	354
Chromiany . . . . .	355
Dwutlenek chromu . . . . .	357
Kwas chlorochromny . . . . .	358
Chlorki chromu . . . . .	359
Ałuny chromowe . . . . .	360
Charaktery soli chromowych . . . . .	361
Otrzymywanie i własności <b>kobaltu</b> . . . . .	362
Tlenek i tlennik kobaltu. . . . .	363
Chlorek kobaltu. Smalta albo ultramaryn . . . . .	364
Błękit Theyarda. Azotan kobaltu. . . . .	366
Siarczan kobaltu. Sole amono-kobaltowe. . . . .	366
Charaktery soli kobaltowych . . . . .	368
<b>Nikiel</b> . Tlennik niklu. . . . .	369

Spize niklu. Rozdzielenie kobaltu i niklu . . . . .	370
Charaktery soli niklowych . . . . .	372
Przygotowania i własności <b>cynku</b> . . . . .	373
Tlenek cynku . . . . .	375
Chlorek i bromek cynku . . . . .	376
Jodek i siarek cynku . . . . .	377
Fosforek cynku. Siarczany cynku . . . . .	378
Węglan cynku. Dobywanie cynku . . . . .	380
Charaktery soli cynkowych . . . . .	383
<b>Kadm</b> . . . . .	385
Własności <b>cyny</b> . . . . .	386
Tlenek cyny . . . . .	388
Kwas metacynny i metacyniany . . . . .	389
Kwas cynny i cyniany . . . . .	391
Związki siarki z cyną. . . . .	392
Związki chloru z cyną . . . . .	394
Bromki cyny . . . . .	397
Jodki cyny. Spize. . . . .	397
Dobywanie cyny . . . . .	399
Charaktery soli cynowych . . . . .	400
Własności i przygotowanie <b>uranu</b> . . . . .	401
Tlenek uranu . . . . .	402
Tlenek zielony uranu. . . . .	403
Tlennik uranu. Chlorek uranu. . . . .	403
Azotan tlenniku uranu . . . . .	404
Teorja uranylu. . . . .	405
Charaktery soli uranowych . . . . .	407
Własności i otrzymanie <b>antymonu</b> . . . . .	408
Tlennik antymonu . . . . .	409
Kwas antymonny i metaantymonny . . . . .	411
Antymonowodor . . . . .	413
Związki antymonu z siarką. . . . .	414
Związki antymonu z chlorem . . . . .	416
Sole antymonu. Siarczan antymonu. Azotan antymonu	418
Szczawian antymonu. Winian antymonu i emetyk . . . . .	419

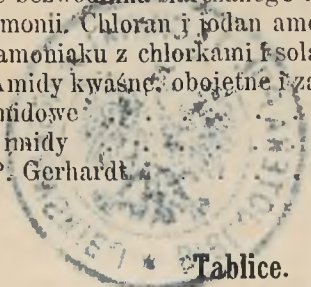
Antymonyl . . . . .	421
Spize antymonu . . . . .	422
Dobywanie antymonu. . . . .	423
Charaktery soli antymonowych . . . . .	424
Otrzymywanie i własności <b>bizmutu</b> . . . . .	424
Tlenek bizmutu, kwas bizmutny . . . . .	426
Siarek bizmutu. Chlorek bizmutu. . . . .	427
Charaktery soli bizmutowych . . . . .	429
Otrzymanie i własności <b>ołowiu</b> . . . . .	429
Półtlenek ołowiu . . . . .	430
Tlenek ołowiu . . . . .	431
Dwutlenek ołowiu. . . . .	434
Minia . . . . .	435
Siarek ołowiu . . . . .	436
Chlorek ołowiu. . . . .	437
Bromek i jodek ołowiu . . . . .	438
Arsenek ołowiu. Siarczan ołowiu . . . . .	439
Azotan i azotony ołowiu . . . . .	440
Fosforany ołowiu. Chromiany ołowiu . . . . .	442
Octany ołowiu. . . . .	444
Węglan ołowiu czyli blejwas . . . . .	445
Spize ołowiu . . . . .	447
Dobywanie ołowiu . . . . .	449
Kupellacya . . . . .	450
Charaktery soli ołowianych. . . . .	453
Otrzymywanie i własności <b>miedzi</b> . . . . .	454
Tlenek miedzi . . . . .	456
Tlennik miedzi. . . . .	457
Dwutlenek miedzi. . . . .	518
Wodorek miedzi. Azotan miedzi . . . . .	458
Siarki miedzi. Chlorki miedzi . . . . .	460
Siarczan miedzi . . . . .	461
Azotan miedzi. . . . .	463
Węglan miedzi. Arsenion miedzi . . . . .	464
Octany miedzi . . . . .	465



	Strona.
Spiże miedzi i cynku . . . . .	467
Spiże miedzi i cyny . . . . .	468
Dobywanie miedzi. Rafinowanie . . . . .	469
Charaktery soli miedzianych . . . . .	472
Własności i otrzymywanie <b>rtęci</b> . . . . .	473
Tlenek rtęci . . . . .	476
Tlennik rtęci . . . . .	477
Związki rtęci z siarką. . . . .	479
Związki rtęci z chlorem . . . . .	480
Związki rtęci z bromem i jodem . . . . .	484
Związki rtęci z cyanem . . . . .	486
Azotek rtęci. Siarczan tlenku rtęci . . . . .	487
Azotany tlenku rtęci . . . . .	488
Siarczany tlenniku rtęci . . . . .	489
Azotany tlenniku rtęci . . . . .	491
Chromian tlenniku rtęci. Piorunian rtęci . . . . .	491
Ortęcie . . . . .	493
Dobywanie rtęci . . . . .	495
Charaktery soli rtęciowych . . . . .	498
Otrzymywanie i własności <b>Srebra</b> . . . . .	499
Tlenek srebra . . . . .	501
Siarek srebra . . . . .	502
Chlorek srebra. . . . .	503
Azotan srebra . . . . .	505
Siarczan srebra . . . . .	507
Fotografia . . . . .	508
Dobywanie srebra. Metoda amerykańska . . . . .	515
Metoda saska . . . . .	517
Spiże srebra . . . . .	518
Próby spiżów srebrnych za pomocą kupellacyi . . . . .	519
Próby drogą mokrą . . . . .	523
Charaktery soli srebra . . . . .	529
Otrzymanie i własności <b>Złota</b> . . . . .	530
Tlenek złota . . . . .	532

	Strona.
Tlenek złota . . . . .	533
Purpura Kassysusza . . . . .	535
Związki złota z siarką . . . . .	535
Związki złota z chlorem . . . . .	536
Związki złota z cyanem . . . . .	537
Spіże złota. . . . .	538
Próby spіżów złotych. Próba kamieniem probierczym	538
Rozbiór przez kupellacyę; inkwartacya i t. p. . . . .	539
Pozłacanie. Pozłacanie za pomocą rtęci . . . . .	543
Pozłacanie przez zanurzenie . . . . .	545
Pozłacanie galwaniczne . . . . .	546
Wydzielenie drogocennych metalów . . . . .	548
Charaktery soli złota. . . . .	550
Otrzymanie i własności <b>Platyny</b> . Gąbka platynowa . . . . .	550
Czerń platynowa . . . . .	552
Platyna stopiona. Sposób PP. H. Sainte-Claire Deville i Debray. . . . .	554
Tlenek platyny . . . . .	555
Dwutlenek platyny . . . . .	556
Związki platyny z siarką. . . . .	557
Związki platyny z chlorem . . . . .	557
Zasady amono-platynowe. Sól Magnusa, sole Reise- ta i t. p. . . . .	558
Związki platyny z cyanem . . . . .	561
Sole tlenu platyny . . . . .	562
Sole tlenniku platyny. Spіże platyny. . . . .	562
Charaktery soli platynowych . . . . .	563
Uwagi ogólne nad solami <b>Amoniakalnemi</b> . . . . .	565
Własności fizyczne i chemiczne . . . . .	566
Chlorowodan amoniaku . . . . .	567
Bromowodan amoniaku. Jodowodan amoniaku . . . . .	569
Siarkowodan amoniaku . . . . .	570
Siarko-siarki . . . . .	570
Związki amoniakalne utworzone z tlenokwasów. Węglan amonii . . . . .	571

	Strona.
Borany amonii. . . . .	572
Fosforany amonii . . . . .	573
Arseniany amonii . . . . .	574
Siarczany amonii . . . . .	574
Działanie bezwodnika siarczanego na amoniak. . . . .	575
Azotan amonii. Chloran i jodan amonii . . . . .	576
Związki amoniaku z chlorkami i solami . . . . .	577
Amidy. Amidy kwasne, obojętne i zasadowe. . . . .	578
Kwasy amidowe . . . . .	580
Nitryle i imidy . . . . .	583
Teorya P. Gerhardt . . . . .	584



Tablice.

V. Krzywe wyznaczające rysunkowo rozpuszczalność soli.

VI. Piec dwupiętrowe w fabryce cesarskiej w Sèvres.

VII. Piec wielki. Piec pudłowy.

VIII. Przyrząd do prób złotych w mennicy paryzkiej.



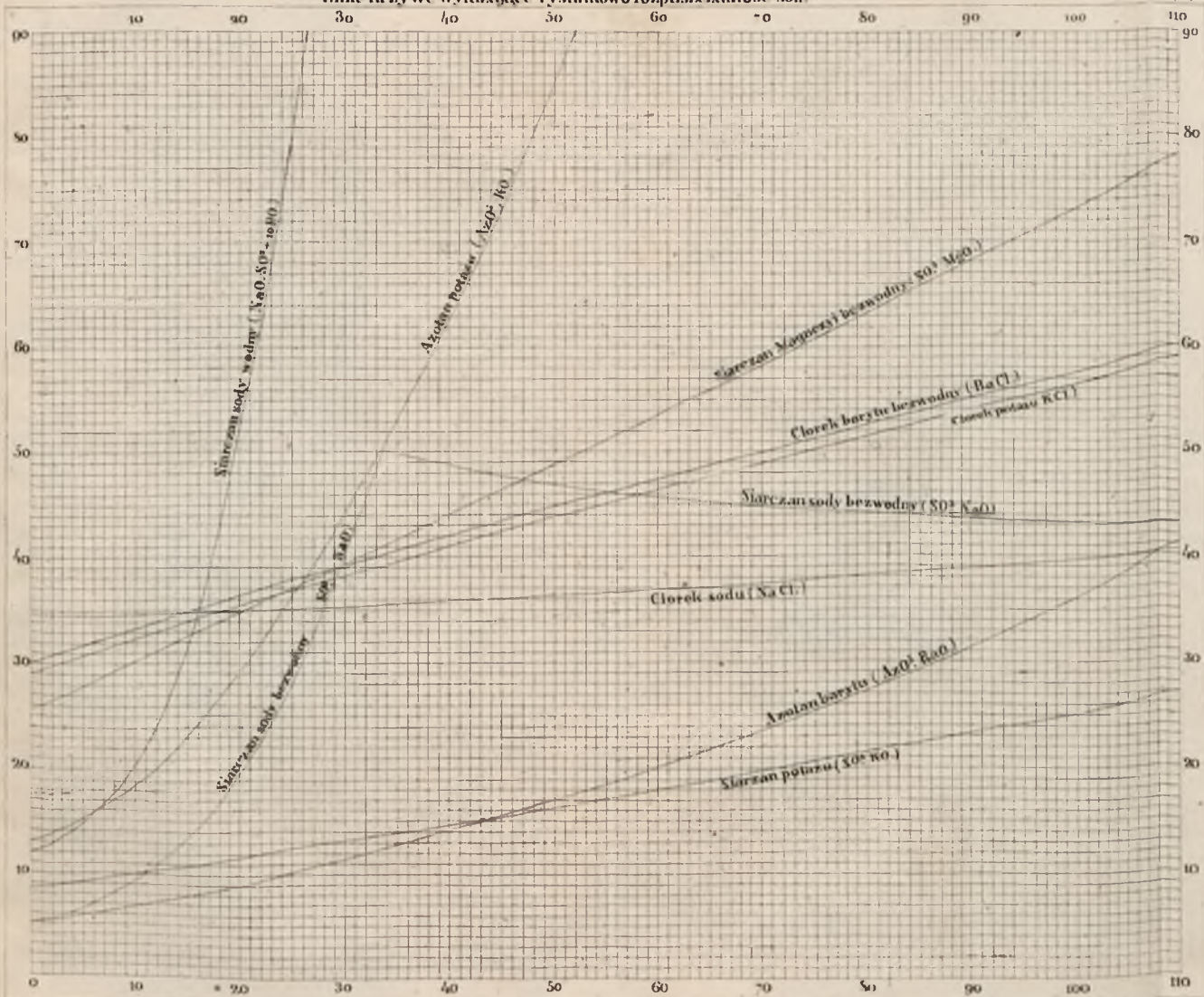
MD. 120





Linie krzywe wyrażające rysunkowo rozpuszczalność soli.

Tab. V.





Piec dwupietrowy w Cesarzkiej fabryce w Sèvres.

Fig. 169.

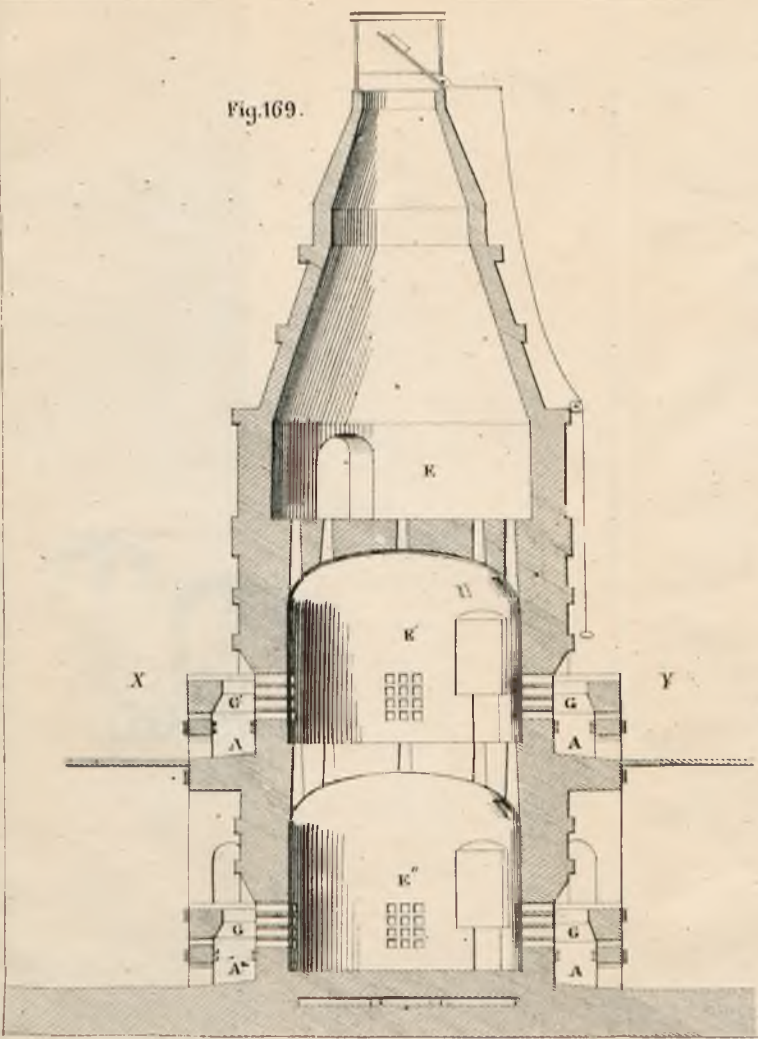


Fig. 170.

Przecięcie nad ziemią.

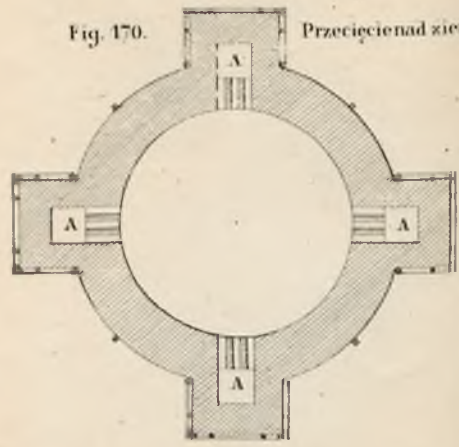


Fig. 171.

Przecięcie podług X'Y'.

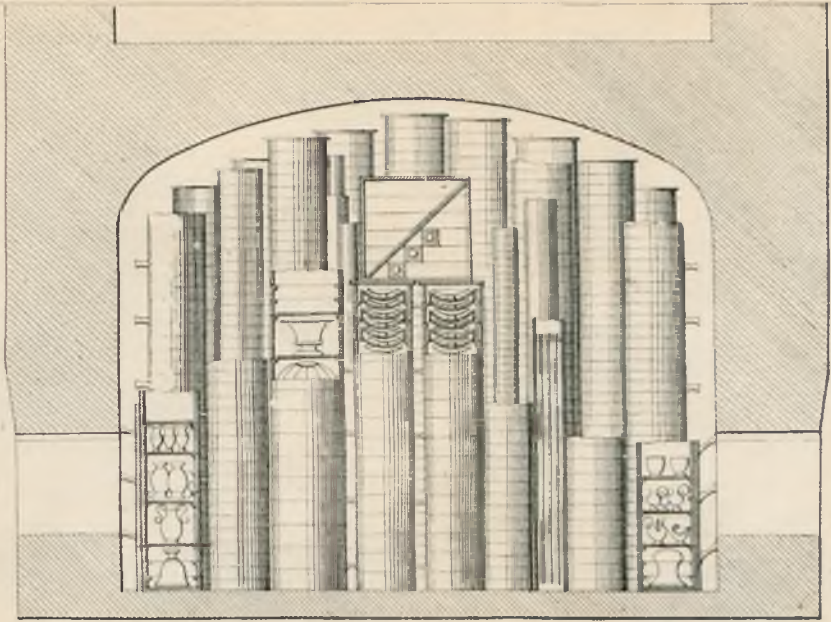
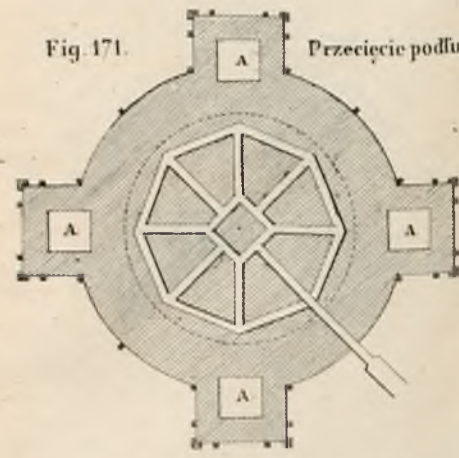


Fig. 167.

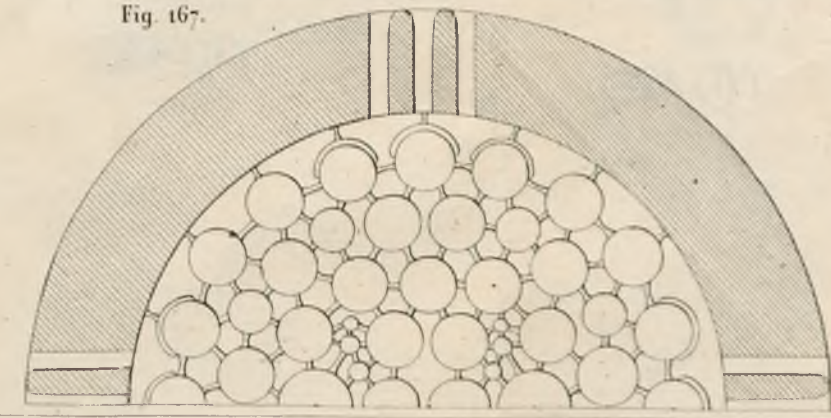




Fig.178. Piec wielki.

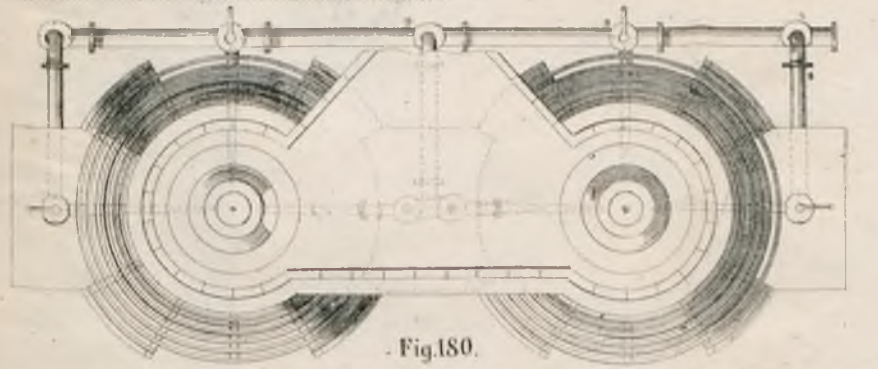
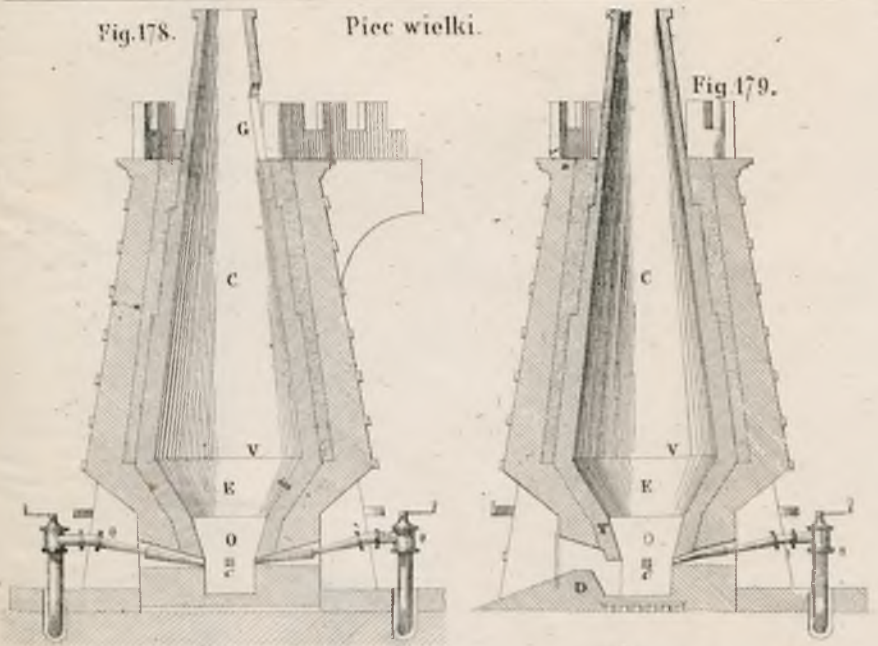


Fig.182. Piec puddlowy.

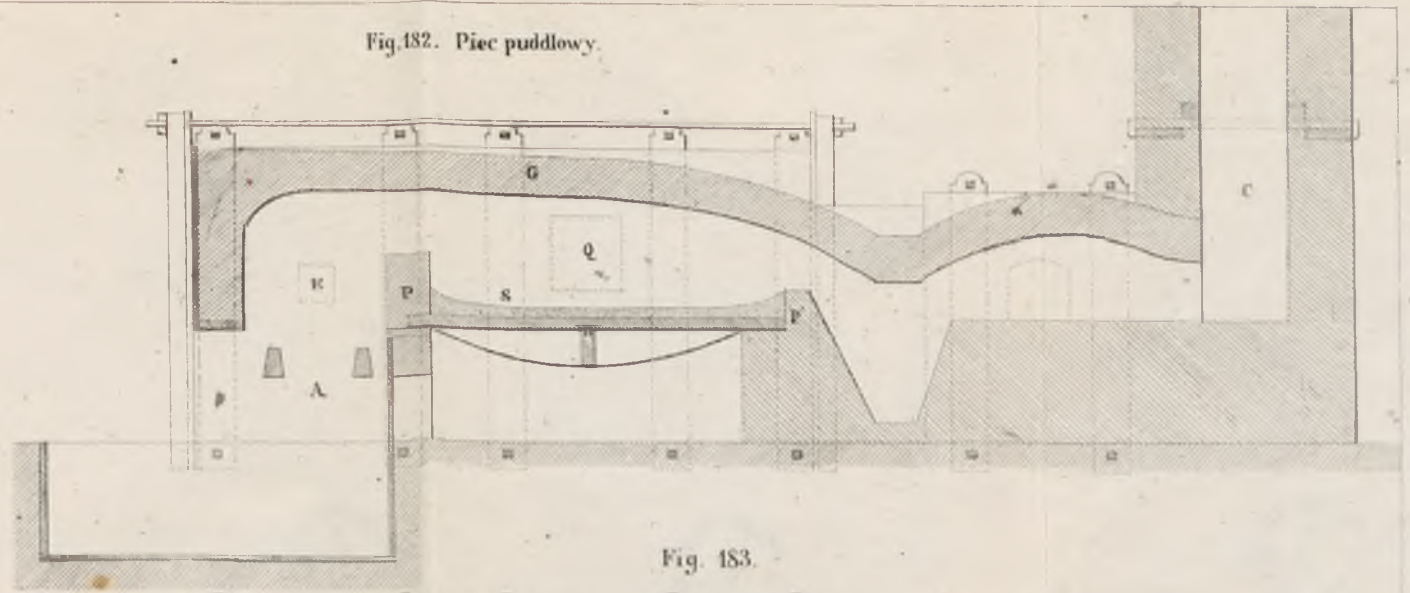


Fig. 183.

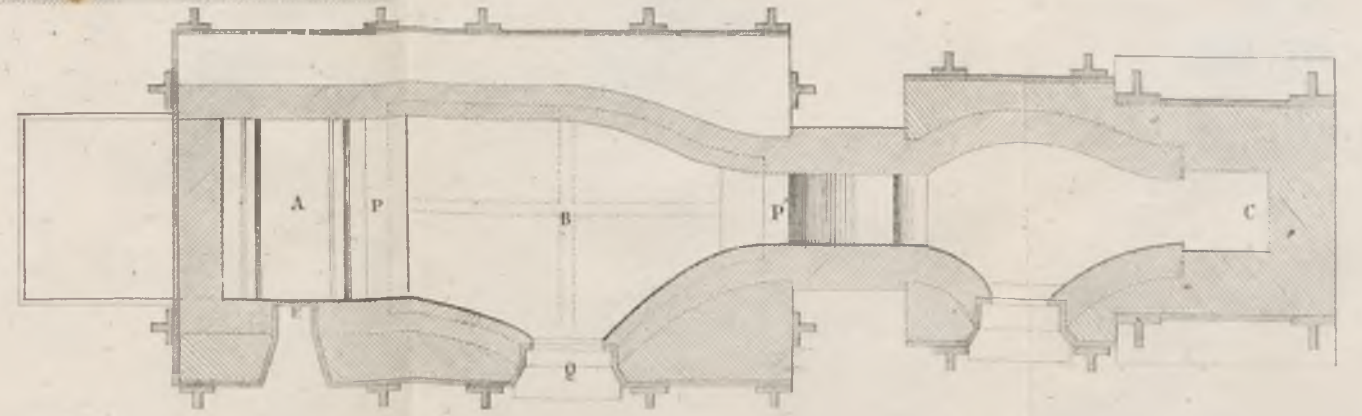


Fig. 211.

Apparat do prób złota w Mennicy Paryzkiej.

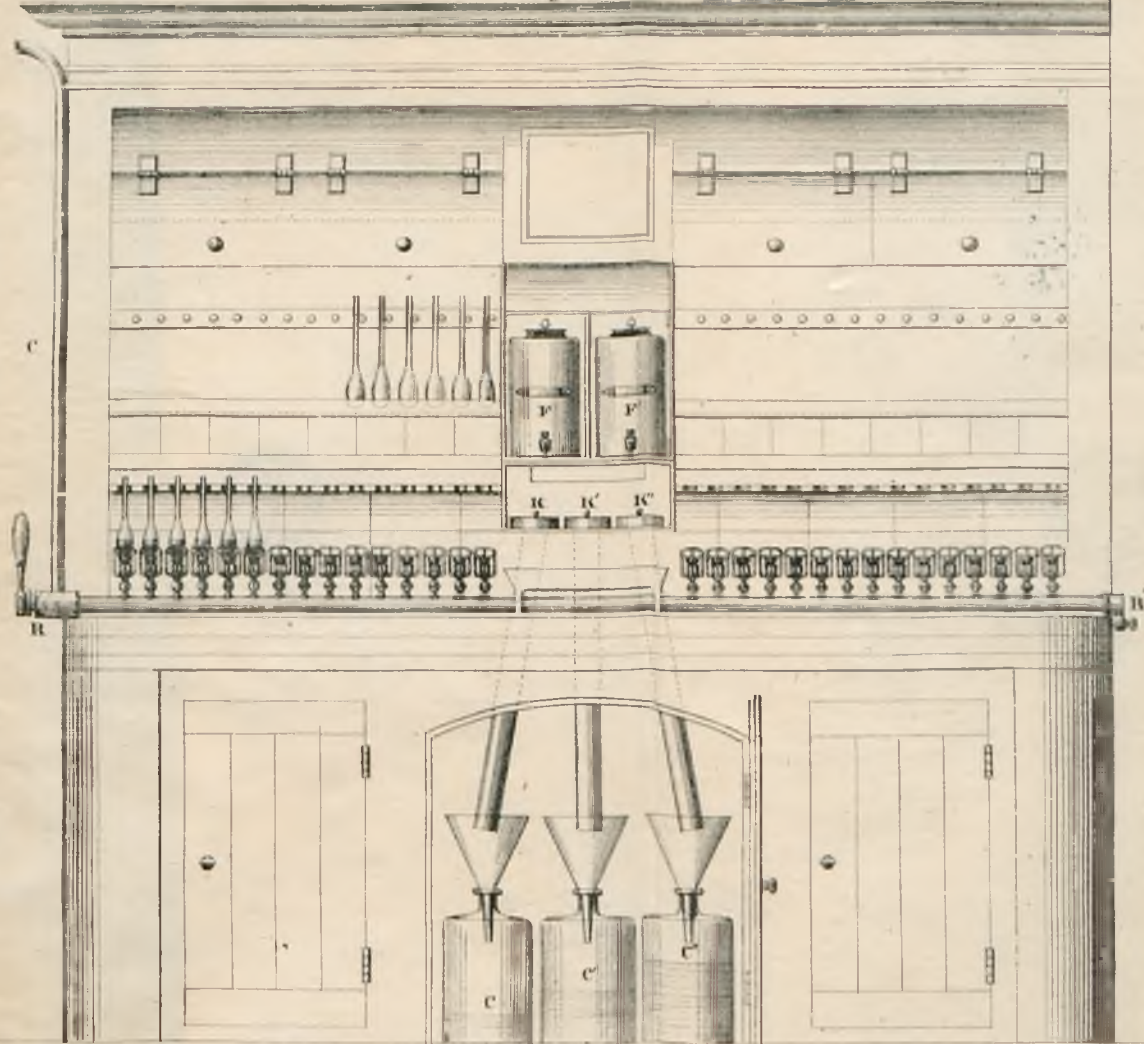


Fig. 212.

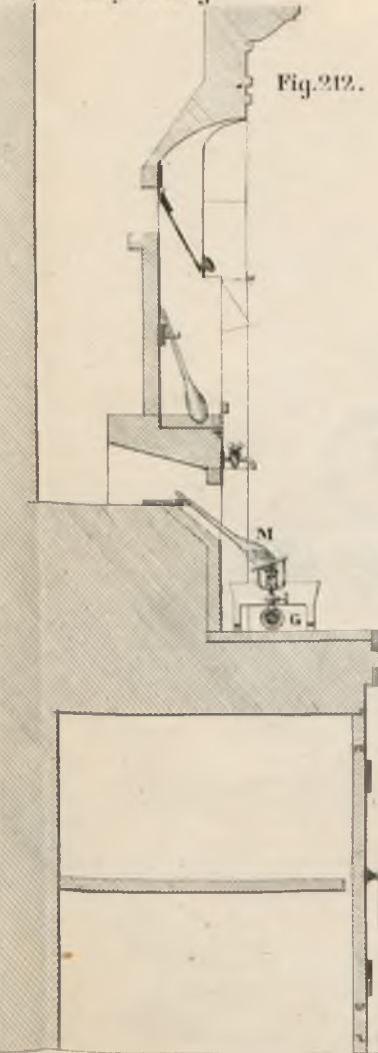
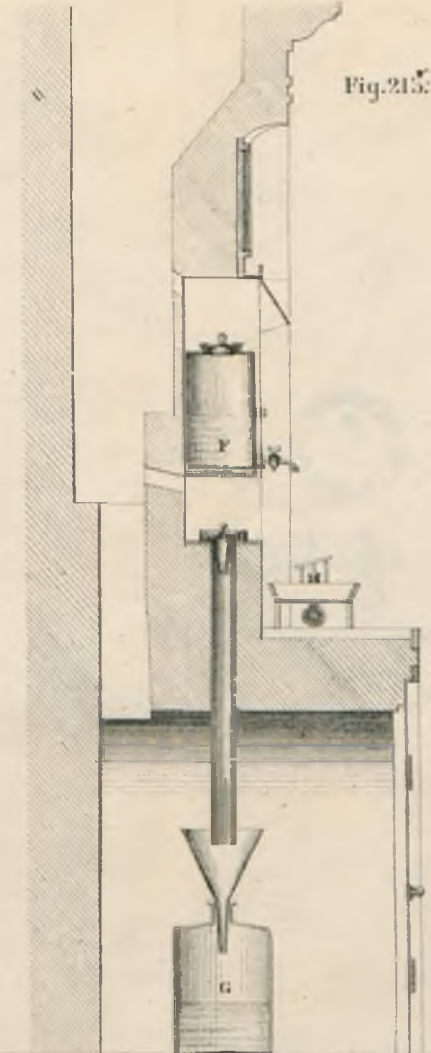


Fig. 213.





BIBLIOTEKA GŁÓWNA  
Politechniki Warszawskiej

**ND.0120**



400000000114827

