

wadząc je przez to w bezpośrednie zetknięcie. Hipoteza ta wyjaśnia niektóre własności katalizatorów, np. ich czułość w stosunku do pewnych »trucizn«, jak np. siarkowodoru, cyjanowodoru i innych. Gazy te zatrzymują katalizator w ten sposób, że »nasycają« wolne wartościowości atomów, czyniąc je niezdolnymi do łączenia się z cząsteczkami działających gazów. ☒

Nad sprawą szybkości reakcyj chemicznych zatrzymaliśmy się tu celowo nieco dłużej, ponieważ szybkość działań chemicznych odgrywa nader ważną rolę w większości badań laboratoryjnych, a wprost rolę pierwszorzędną we wszystkich niemal procesach fabryczno-technicznych.

## XI. TLENOWCE.

### 1. CHARAKTER OGÓLNY.

Tlenowce, do których prócz tlenu zalicza się siarkę S, selen Se i tellur Te, podobnie jak chlorowce, stanowią grupę pierwiastków podobnych do siebie. Podobieństwo to przejawia się przedewszystkiem w charakterze wybitnie elektroujemnym, a następnie w wartościowości. Wszystkie tlenowce są dwuwartościowe względem wodoru i tworzą z nim połączenia typu  $H_2X$ , względem zaś chlorowców, tlenu oraz innych pierwiastków tlenowce występują również jako dwu-, cztero- oraz sześćwartościowe.

Charakter elektroujemny poszczególnych tlenowców słabnie w miarę wzrostu ciężaru atomowego, ale nawet ostatni z tlenowców, tellur jest jeszcze typowym metaloidem.

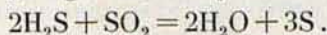
Zmiany własności fizycznych oraz charakteru chemicznego tlenowców wraz ze wzrostem ich ciężaru atomowego uwiadczenia nam niżej podane zestawienie ich stałych fizycznych.

Z zestawienia tego wynika przedewszystkiem, że lotność tlenowców maleje bardzo szybko wraz ze wzrostem ciężarów atomowych. Towarzyszy temu również zmiana powinowactwa do wodoru: woda ( $H_2O$ ) jest związkiem wybitnie egzotermicznym, siarkowodór ( $H_2S$ ) natomiast zatracą prawie całkowicie charakter związku egzotermicznego, selenowodór ( $H_2Se$ ) i tellurowodór ( $H_2Te$ ) są już połączeniami wybitnie endotermicznymi, podobnie jak połączenia wodorowe metali z grupy potasowców.

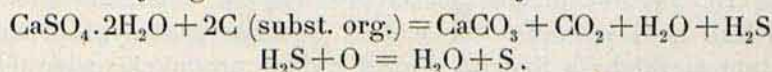
Własności	O	Sromb.	Se met.	Te met.
CieŜar atomowy . . . . .	16,00	32,07	79,2	127,5
Objętość atomowa $v_a$ . . . . .	14,31	15,627	16,364	20,482
Temperatura topnienia $t_t$ . . . . .	—218,4	112,8	220,2	452,5
Temperatura wrzenia $t_w$ . . . . .	—183,0	444,6	688	1390
Temperatura krytyczna $t_k$ . . . . .	—118,8°	1040	—	—
Ciepło topnienia $Q_t$ . . . . . w Kal./gr. atom.	0,053	0,30	1,06 (217°)	0,94
Ciepło parowania $Q_p$ . . . . . w Kal./gr. atom.	0,811	11,6 (316°)	23,0 (335°)	—
Gęstość $d$ . . . . . w temp. pokojowej	1,1181 (—182°)	2,0522	4,84	6,225
Ciepło właściwe . . . . . w kal./gr. w temp. pokojowej	0,2184	0,1719	0,084	0,0483
Ciepło powstawania związków $H_2X$ w Kal. . . . .	68,52	+4,76	—25,1	—34,9
Ciepło powstawania związków $XO_2$ w Kal. . . . .	—	+69,39	+63,5	+87,1

## 2. SIARKA S.

*Występowanie.* Siarka jest obok tlenu głównym przedstawicielem tlenowców, zarówno ze względu na swe rozpowszechnienie w przyrodzie, jak i ze względu na wielorakie zastosowania praktyczne. Jest ona bardzo rozpowszechniona na powierzchni kuli ziemskiej; występuje w stanie wolnym, jako siarka rodzima oraz w połączeniach z innymi pierwiastkami, zwłaszcza metalami. Siarka rodzima krystaliczna występuje najczęściej w okolicach wulkanicznych, jako produkt częściowego utlenienia tlenem powietrza lub dwutlenkiem siarki siarkowodoru, wydzielającego się w wyziewach wulkanicznych



Najbogatsze złoża siarki pochodzenia wulkanicznego znajdują się na Sycylii, w stanie Louisiana w Stanach Zjednoczonych oraz w Japonii i Islandii. Siarka rodzima występuje dosyć często również i w okolicach niewulkanicznych w postaci gniazd, rozsianych w złożach gipsu, z którego powstała wskutek odtleniającego działania drobnoustrojów:



Siarkę rodzimą tego właśnie pochodzenia spotykamy na ziemiach polskich w okolicach Czarkowej, Swoszowic i Truskawca.



Siarka bezpostaciowa nagromadza się ponadto w komórkach wielu niższych organizmów, zwłaszcza wodorostów i bakteryj. Szlam trzęsawisk z okolic Franzensbadu i Eger zawiera od 5 do 11% siarki, wytworzonej i nagromadzonej działaniem t. zw. bakterij siarkowych.

Poza siarką rodzimą bardzo rozpowszechnione w przyrodzie są również związki siarki. Wyziwy wulkaniczne np. zawierają stale znaczne ilości siarkowodoru oraz dwutlenku siarki. Połączenia siarki, zwłaszcza z metalami ciężkimi, zwane siarczkami, są cennymi rudami metalicznymi, znanymi pod nazwą pirytów, błyszczki oraz blend. Sole kwasu siarkowego, zwane siarczanami, są więcej jeszcze rozpowszechnione w przyrodzie niż siarczki. Jako związki naogół łatworozpuszczalne w wodzie, wypłukują się one pod działaniem opadów atmosferycznych i przenoszą się do mórz i oceanów. Wody oceaniczne zawierają stale niewielkie ilości siarczanu magnezu  $MgSO_4$ , a olbrzymie złoża gipsu  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , spotykane w warstwach osadowych, są wyłącznie pochodzenia morskiego.

Zaznaczyć należy ponadto, że wszystkie organizmy zwierzęce i roślinne zawierają połączenia siarki, wchodzące w skład substancji białkowych, które wykazują od 0,3 do 2,4% siarki.

*Historja i zastosowania.* Ze względu na szerokie rozpowszechnienie na powierzchni kuli ziemskiej, wolna siarka znana była człowiekowi już w czasach przedhistorycznych. Bardzo wcześnie zwróciła na siebie uwagę umysłów spekulacyjnych, czego dowodem rola, jaką odgrywała ona w średnio-wiecznych teoriach alchemicznych. W okresie flogistycznym uważano siarkę za połączenie kwasu siarkowego z flogistonem, i dopiero Lavoisier uznał ją za pierwiastek chemiczny.

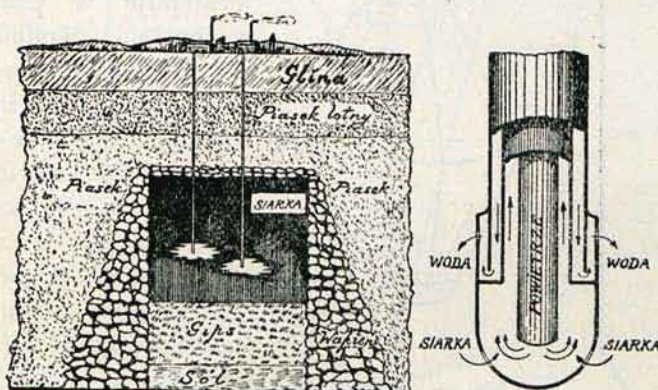
Praktyczne zastosowania siarki są dosyć liczne i różnorodne: wolną siarkę stosuje się do wyrobu prochu strzelniczego, wulkanizacji kauczuku, wyrobu kwasu siarkowego, ultramaryny i t. p.

*Otrzymywanie.* Otrzymywanie siarki czystej z naturalnych jej produktów jest bardzo proste: polega ono na wytapianiu, łatwym do wykonania ze względu na niską temperaturę topnienia ( $119,25^\circ$ ) oraz nieznaczne ciepło utajone topnienia siarki (9,3 Kal. na 1 kg.). Do końca XIX stulecia głównym producentem siarki była Sycylja, której roczna produkcja osiągnęła maksimum 538534 tonn w r. 1905. Siarkę otrzymywano tam do ostatnich czasów w sposób bardzo prymitywny i nieekono-



miczny. Z materiału surowego, wydobytego z pokładów siarkowych, układano poprostu stopy w rodzaju mielerzy (calcaroni) i zapalano je. Ciepło, wytwarzające się podczas spalania części siarki (około  $\frac{1}{4}$ ), wytapiało resztę, mniej więcej  $\frac{3}{4}$  całej ilości. Stopiona siarka zbierała się na dnie mielerza. Brak materiałów opałowych na Sycylii uniemożliwiał bowiem stosowanie racjonalniejszych metod eksploatacji.

Bardzo ciekawy i pouczający jest sposób wydobywania siarki w Louisianie. W stanie tym odkryto już w r. 1865 bardzo obfite złoża siarki rodzimej w kraterze nieczynnego gejzeru, oceniane na 40000000 tonn. Ponieważ jednak złoża te, jak to wynika z załączonego przekroju schematycznego (rys. 127), znajdowały się pod bardzo grubą warstwą lotnego piasku wodonośnego, eksploatacja ich zwykłymi sposobami górniczymi była niemożliwa. Amerykańscy inżynierowie pokonali jednak tę trudność w sposób niezmiernie oryginalny. Przeprowadzili mianowicie do warstw siarkonośnych, leżących na głębokości 240 metrów, potrójne rury stalowe, które wprowadzają pod ciśnieniem



Rys. 127.

Schemat wydobywania siarki w Louisianie.

wodę przegrzaną do temperatury  $160^{\circ}$ . Woda ta wytapia siarkę, a wprowadzone jednocześnie pod znacznym ciśnieniem gorące powietrze, porywa i wyciska stopioną siarkę na powierzchnię ziemi, gdzie się ją zbiera w odpowiednich zbiornikach (metoda H. Frasch'a). Ilość siarki, wydobytej w ten sposób w Louisianie, wynosiła np. w r. 1918 przeszło 1350000 tonn, czyli siedem razy więcej niż jej całoroczna produkcja na Sycylii.

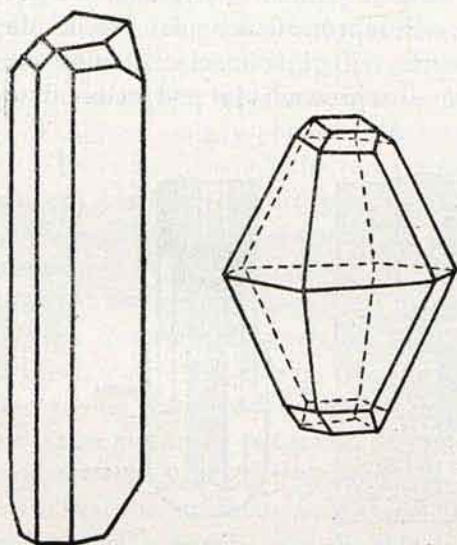
Oprócz Sycylii i Louisiany znaczniejsze ilości siarki produkuje jeszcze Japonia, jak to wynika z poniższego zestawienia.

### Produkcja siarki.

(w tonnach)

	Stany Zjednoczone	Włochy	Japonia
1910	247060	397808	43848
1913	491080	345548	59481
1918	1353525	194585	64697
1920	1255249	224247	21147
1921	1879150	240089	25000

*Odmiany alotropowe siarki.* Siarka występuje w sześciu odmianach alotropowych, z których cztery są krystaliczne, a dwie bezpostaciowe.



Rys. 128.

Kryształy siarki jednoskośnej i rombowej.

Siarka rombową  $S_I$ . W stanie rodzimym siarka występuje w przyrodzie w postaci ośmiościanów układu rombowego, dlatego też zwie się siarką rombową. Kryształy te są barwy żółtej i przeświecające. Jest to jedyna odmiana siarki, trwała w zwykłej temperaturze. Gęstość jej  $d_{17^\circ} = 2,052$ ; temperatura topnienia  $t_t = 112,8^\circ$ , ciepło topnienia  $Q_t = 9,3$  Kal. na 1 kg. Rozpuszcza się dosyć obficie w dwusiarczku węgla  $CS_2$  oraz w wielu cieczach organicznych, jak np. w alkoholu, eterze, benzenie, toluenie, chloroformie i innych.

W 100 gr dwusiarczku węgla rozpuszczają się następujące ilości siarki rombowej:

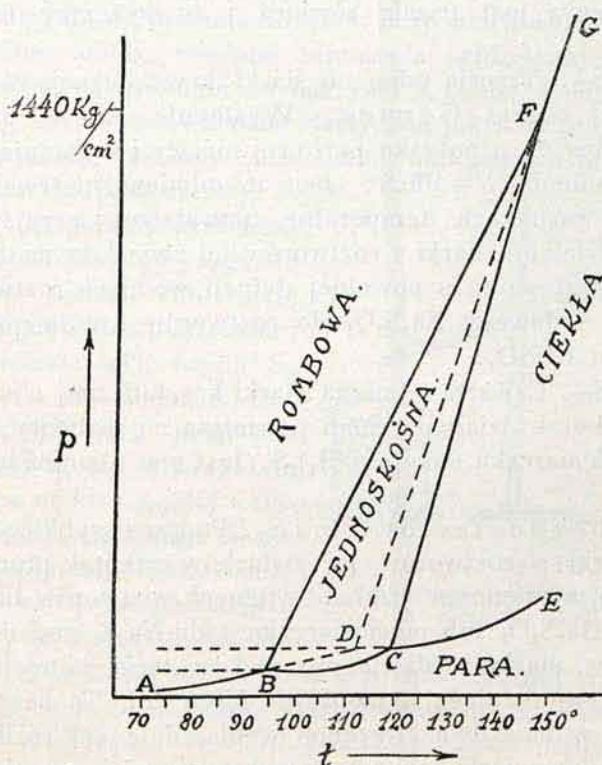
w temperaturze	$0^\circ$	$22^\circ$	$38^\circ$	$55^\circ$
gr $S_I$	23,99	46,05	94,57	181,34



Siarka jednoskośna  $S_{II}$ . W temperaturze  $95,5^{\circ}$  kryształy siarki rombowej zamieniają się samorzutnie w kryształy układu jednoskośnego (monokliniczne), topiące się w temperaturze  $119,25^{\circ}$ . Przemianie tej towarzyszy pochłanianie  $2,69$  Kal. ciepła na  $1$  kg siarki



Szybkość tej przemiany jest jednak tak niewielka, że ogrzewając szybko siarkę rombowa, można niejako przeskoczyć punkt przemiany w temperaturze  $95,5^{\circ}$  i osiągnąć temperaturę topnienia  $112,8^{\circ}$  oraz odwrotnie, szybko ochładzając siarkę sto-



Rys. 129.

Krzywe prężności pary siarki (AB — krzywa prężności pary siarki rombowej, BC — jednoskośnej, CE — ciekłej).

pioną, można otrzymać w zwykłej temperaturze kryształy siarki jednoskośnej, które z czasem mętnieją, zamieniając się na kryształy siarki rombowej.

Stany równowagi fazowej siarki rombowej, jednoskośnej oraz ciekłej ilustruje schematycznie załączony wykres (rys. 129), na którym krzywa  $AB$  odpowiada krzywej prężności pary siarki rombowej,  $BC$  krzywej prężności pary siarki jednoskośnej, zaś  $CE$  krzywej prężności pary siarki ciekłej.  $BF$  jest to krzywa, wykazująca zależność temperatury przemiany siarki rombowej w siarkę jednoskośną od ciśnienia, krzywa zaś  $CF$  wskazuje zależność temperatury topnienia siarki jednoskośnej od ciśnienia. Pole występowania siarki jednoskośnej ( $BFC$ ) jest, jak wykazuje powyższy wykres, zewsząd ograniczone, z czego wynika, że pod bardzo wysokimi ciśnieniami tylko siarka rombowa jest trwała również i w wyższych temperaturach.

Siarka  $S_{III}$ . Trzecią odmianę siarki krystalicznej, również jednoskośnej odkrył Gernez. Występuje ona w postaci żółtawych blaszek o połysku perłowej macicy i wykazuje temperaturę topnienia  $t_f = 106,8^\circ$ . Jest to odmiana nietrwała we wszystkich warunkach temperatur, powstająca przejściowo podczas wydzielania siarki z roztworów jej związków na drodze chemicznej, np. podczas powolnej dyfuzji wodnych roztworów tiosiarczuanu sodowego  $Na_2S_2O_3$  do roztworów kwaśnego siarczuanu potasu  $KHSO_4$ .

Siarka  $S_{IV}$ . Czwarta odmiana siarki krystalicznej powstaje niekiedy wskutek działania tlenu powietrza na roztwory siarki w roztworach siarczku amonu  $(NH_4)_2S$ . Jest ona również bardzo nietrwała.

Siarka bezpostaciowa  $S_\lambda$  i  $S_\mu$ . Podczas szybkiego wytrącania siarki z roztworów jej związków wskutek procesów chemicznych, np. podczas rozkładu wodnych roztworów tiosiarczuanu sodu  $Na_2S_2O_3$  lub pięciosiarczku sodu  $Na_2S_5$  pod działaniem kwasów, siarka wydziela się pod postacią żółtej ciągliwej masy, krystalizującej po upływie kilku dni. Ta bezpostaciowa masa, zadana dwusiarczkiem węgla, daje się rozdzielić na dwie odmiany siarki bezpostaciowej, mianowicie na siarkę rozpuszczalną w dwusiarczku węgla ( $S_\lambda$ ) oraz na odmianę nierozpuszczalną ( $S_\mu$ ). Powstają one zazwyczaj jednocześnie, jednak w różnym stosunku ilościowym. Np. podczas rozkładu roztworów pięciosiarczku sodu kwasami wydziela się przeważnie siarka rozpuszczalna  $S_\lambda$ , natomiast z roztworów tiosiarczuanu sodu przeważnie nierozpuszczalna  $S_\mu$ . Obie

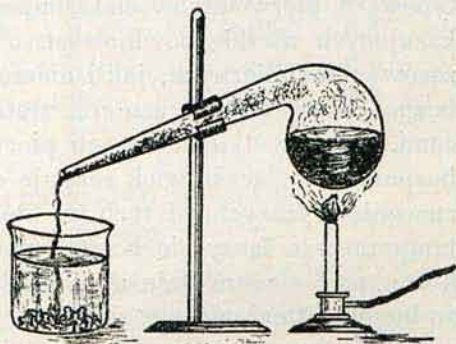


te odmiany są nietrwałe i po upływie pewnego czasu zamieniają się samorzutnie na siarkę rombowa.

Jeśli będziemy ogrzewać siarkę powyżej temperatury  $119,2^{\circ}$ , stopi się ona na ciecz dość ruchliwą, koloru żółtawo-żółtego. W miarę podwyższania temperatury ciecz ta ciemnieje i staje się ciemno-czerwona, a zarazem coraz gęstsza i mniej ruchliwa. W temperaturach od  $170—220^{\circ}$  jest ona tak gęsta, że nie wylewa się z naczynia. Powyżej temperatury  $250^{\circ}$  ciekła siarka ciemnieje jeszcze bardziej, lecz staje się znów łatwo płynna. To zachowanie się ciekłej siarki podczas wzrostu temperatury wskazuje, że ulega ona pewnym zmianom chemicznym. Zmiany te polegają na przemianie siarki bezpostaciowej  $S_{\lambda}$  na  $S_{\mu}$ . Jeśli bowiem siarkę stopioną raptownie ochłodzimy, wlewając ją cienkim strumieniem do naczynia z zimną wodą, to otrzymujemy bezpostaciową masę elastyczną jak kauczuk, zwaną siarką plastyczną. Jest ona mieszaniną obu odmian polimorficznych siarki bezpostaciowej  $S_{\lambda}$

i  $S_{\mu}$ . Im wyższa była temperatura, do której ogrzano siarkę ciekłą, tem więcej odmiany nierozpuszczalnej w dwusiarczku węgla  $S_{\mu}$  zawiera siarka plastyczna. Odmiana siarki bezpostaciowej  $S_{\mu}$  odpowiada zatem siarce ciekłej, gęstej i ciągliwej,  $S_{\lambda}$  natomiast siarce łatwo płynnej. Ostatecznie więc siarka bezpostaciowa jest prosto sztywną cieczą, mieszaniną ciekłej siarki rozpuszczalnej w dwusiarczku węgla  $S_{\lambda}$  z ciekłą siarką nierozpuszczalną  $S_{\mu}$ . Nad zjawiskiem tem, zbadanem przez Al. Smitha, zatrzymaliśmy się nieco dłużej, ponieważ jest ono dotychczas jedynym dokładnie zbadanym przypadkiem alotropji pierwiastków w stanie ciekłym, czyli bezpostaciowym.

Siarka stopiona wrze w temperaturze  $444,6^{\circ}$ , a ciepło jej parowania wynosi 362 Kal. na 1 kg, jest przeto jednym z większych. W stanie pary cząsteczka siarki wykazuje różny skład. Z oznaczeń gęstości pary w temperaturach poniżej  $444,6^{\circ}$  wynika



Rys. 130.

Otrzymywanie siarki »plastycznej« zapomocą destylacji siarki.



bowiem, że cząsteczka siarki składa się z ośmiu atomów,  $S_8$ . W granicach temperatur od  $445-600^\circ$  te ośmioatomowe cząsteczki rozpadają się na cząsteczki czteroatomowe:  $S_8 \rightleftharpoons 2S_4$ , te ostatnie zaś w temperaturach od  $600-1600^\circ$  rozpadają się na cząsteczki dwuatomowe:  $S_4 \rightleftharpoons 2S_2$ ; powyżej  $1700^\circ$  cząsteczki dwuatomowe dysocjują na pojedyncze atomy:  $S_2 \rightleftharpoons 2S$ . W temperaturze  $2000^\circ$  już około 30% cząsteczek siarki istnieje pod postacią pojedynczych atomów. Podobne zachowanie się siarki obserwujemy w roztworach, np. w roztworach chlorku antymonu wykazuje ona ciężar cząsteczkowy, odpowiadający wzorowi  $S_8$ , w roztworach zaś benzenu — odpowiadający wzorowi  $S_2$ .

Jeśli uwzględnimy tę okoliczność, że atomy siarki mogą występować w postaci jonowej ( $S^{2-}$ ), ogólną liczbę odmian siarki można obliczać na kilkanaście.

*Własności chemiczne.* Podobnie jak tlen, siarka należy do typowych pierwiastków elektroujemnych, niemetalicznych, wykazujących wielkie powinowactwo do większości pierwiastków zarówno metalicznych, jak i niemetalicznych. Nie łączy się ona bezpośrednio tylko z azotem, złotem i platyną oraz z helowcami. Ze wszystkimi innymi pierwiastkami tworzy połączenia bezpośrednio, aczkolwiek reaguje energicznie w temperaturach znacznie wyższych od tych, w których działa tlen. W zwykłej temperaturze łączy się bezpośrednio z fluorem, chlorem oraz bromem. Z tlenem daje dwutlenek siarki (w tempie dosyć powolnem). Utlenianie się siarki na powietrzu można z łatwością zademonstrować, ponieważ powstający podczas niego dwutlenek siarki, rozpuszczając się w wodzie, tworzy kwas siarkawy. Jeśli przeto przemyć wodą kwiat siarkowy, to woda będzie wykazywała słabą reakcję kwaśną.

Z metalami, zwłaszcza ciężkimi, siarka łączy się w wyższych temperaturach niejednokrotnie energiczniej, aniżeli tlen. Tak np. mieszanina siarki z żelazem (4 cz. S + 7 cz. Fe), zlekką podegrzana, rozżarza się do czerwoności, tworząc czarny siarczek żelaza  $FeS$ . Wstęga miedziana wprowadzona do probówki z wrzącą siarką, rozżarza się w jej parach. Rtęć, ucierana z siarką w moździerzyku, łączy się z nią już w zwykłej temperaturze, dając czarny siarczek rtęci  $HgS$ .

Naogół jednak siarka wykazuje względem metali mniejsze nieco powinowactwo chemiczne od tlenu, jak wynika z zesta-

wienia następujących danych termochemicznych, dotyczących ciepła powstawania tlenków oraz siarczków metali.

### Ciepło powstawania

tlenków	siarczków	selenków
K <sub>2</sub> O 86,8	K <sub>2</sub> S 87,3	K <sub>2</sub> Se 79,6
Na <sub>2</sub> O 100,7	Na <sub>2</sub> S 88,7	Na <sub>2</sub> Se 60,9
CaO 152,1	CaS 111,2	CaSe 78,4
SrO 141,2	SrS 110,25	SrSe 78,6
BaO 133,4	BaS 102,5	BaSe 69,9
MgO 145,8	MgS 79,4	MgSe —
MnO 90,8	MnS 62,9	MnSe 21,6
FeO 64,3	FeS 23,07	FeSe 16,0
ZnO 83,00	ZnS 43,0	ZnSe 30,3
CdO 65,19	CdS 34,0	CdSe 24,2
PbO 51,74	PbS 20,9	PbSe 18,4
Cu <sub>2</sub> O 43,8	Cu <sub>2</sub> S 19,0	Cu <sub>2</sub> Se 8,0
HgO 21,5	HgS 10,6	HgSe 6,3
Ag <sub>2</sub> O 6,32	Ag <sub>2</sub> S 3,0	Ag <sub>2</sub> Se 2,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 375,8	Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 126,4	Al <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> 62,0

### ZWIĄZKI WODOROWE SIARKI.

#### SIARKOWODÓR H<sub>2</sub>S.

Siarka tworzy z wodorem kilka połączeń, z których najtrwalszy i najważniejszy jest siarkowodór H<sub>2</sub>S, związek odkryty już w r. 1675 przez Lemery'ego, nieco dokładniej zbadany następnie w r. 1777 przez Scheele'go. Skład chemiczny siarkowodoru ustalił Berthollet w r. 1796.

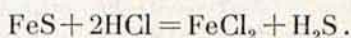
Siarkowodór występuje w przyrodzie w większych ilościach w wyziewach wulkanicznych, w małych ilościach w wielu źródłach siarczanych (Akvizgran, Landeck, Kemerli, Busk, Truskawiec), a poza tem w produktach fermentacji gnilnej szczątków organicznych pod działaniem pewnych bakteryj.

Na północnych stokach gór kaukaskich, od morza Czarnego do Kaspijskiego, istnieje mnóstwo źródeł gazowych, zawierających siarkowodór. Również wydziela się on na dnie morza Czarnego, to też głębsze warstwy tego morza są całkowicie pozabawione organizmów żywych. Dziennie wydzielają się na dnie morza Czarnego tysiące tonn siarkowodoru. Siarkowodór wy-



dziela się również ze szlamów i błot podwodnych pod działaniem redukcyjnym organizmów na siarczany.

W laboratoriach chemicznych siarkowodor otrzymuje się przez działanie kwasów na siarczki metali, zazwyczaj technicznego kwasu solnego na siarczek żelaza:



Otrzymany w ten sposób siarkowodor zawiera stale domieszki innych gazów, zwłaszcza wodoru, arsenowodoru oraz fosforowodoru. Czysty siarkowodor otrzymuje się przez działanie chemicznie czystego kwasu solnego na siarczek sodu  $\text{Na}_2\text{S}$ , siarczek wapnia  $\text{CaS}$  lub siarczek cynku  $\text{ZnS}$ .

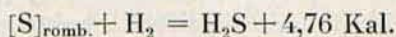
*Własności chemiczne.* Siarkowodor jest gazem bezbarwnym o wstrętnym zapachu zgnitych jaj; jego  $t_w = -60,2^\circ$ ,  $t_t = -82,9^\circ$ ,  $t_k = 100,4^\circ$ , a gęstość pary odpowiada dokładnie wzorowi  $\text{H}_2\text{S}$ . W wodzie rozpuszcza się dosyć obficie: w temperaturze  $0^\circ$  1 objętość wody rozpuszcza 4,67 objętości  $\text{H}_2\text{S}$ ; roztwory te stosują się do prawa Henry'ego.

Ciekawa jest znaczna różnica lotności między siarkowodorem a analogicznym połączeniem tlenu »tlenowodorem«, czyli wodą:

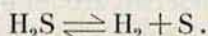
	<i>M</i>	$t_w$	$t_t$	
$\text{H}_2\text{O}$	18,016	$100^\circ$	$0^\circ$	$(\text{H}_2\text{O})_n$
$\text{H}_2\text{S}$	34,086	$-60,2^\circ$	$-82,9^\circ$	$\text{H}_2\text{S}$

Siarkowodor, wdychany do płuc, działa silnie trująco wskutek odtleniania oksyhemoglobiny i wytrącania zawartego w niej żelaza pod postacią siarczku żelaza. Zawartość 0,07% siarkowodoru w powietrzu działa już zabójczo na ptaki, zawartość zaś 0,5% na zwierzęta i człowieka. Drobnoustroje (bakterje) oraz organizmy roślinne są jednak niewrażliwe na działanie siarkowodoru.

Pod względem energetycznym siarkowodor jest związkiem słabo egzotermicznym, jego ciepło powstawania z pierwiastków wynosi:

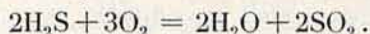


W wyższych temperaturach ulega dysocjacji na swe składniki:



Aczkolwiek w wyższych temperaturach siarka łączy się bezpośrednio z wodorem, to jednak reakcja ta jest niezupełna i prowadzi do stanów równowagi chemicznej.

Siarkowodór spala się w powietrzu z łatwością, dając jako produkty spalania wodę i dwutlenek siarki:



Środki utleniające takie, jak np. chlorowce, utleniają go z łatwością na siarkę:

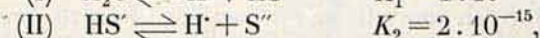


Wobec tego zarówno wolny siarkowodór, jak i wodne jego roztwory działają silnie redukująco czyli odtleniająco. Woda siarkowodorowa utlenia się już w zwykłej temperaturze tlenem powietrza na siarkę:



w ten sam sposób jak tlen, tylko szybciej działają na nią: chlorowce (chlor, brom i jod), dwutlenek siarki, kwas chromowy, nadmanganian potasu, siarczan żelazowy i t. p. czynniki utleniające.

Wodne roztwory siarkowodoru wykazują w słabym stopniu reakcję kwaśną, barwiąc roztwory lakmusu na kolor czerwony. W zetknięciu ze sproszkowanym cynkiem i magnezem wydzielają one wodór. Siarkowodór jest bardzo słabym kwasem dwuzasadowym; jego stałe dysocjacji elektrolitycznej wynoszą dla:

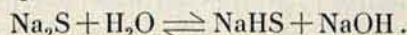


zatem co do pierwszego stopnia dysocjacji zajmuje on stanowisko pośrednie między kwasem węglowym  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $3,04 \cdot 10^{-7}$ ), a kwasem borowym  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $6,6 \cdot 10^{-10}$ ). Drugi stopień dysocjacji elektrolitycznej jest jeszcze słabszy, stała — niewiele większa od stałej dysocjacji wody  $1 \cdot 10^{-14}$ . *mnij*

Siarkowodór jest kwasem dwuzasadowym. Tworzy on zarówno sole normalne, jak i kwaśne. Sole normalne, zwane siarczkami, odpowiadają tlenkom, sole kwaśne — »wodorosiarczki« — wodorotlenkom. Siarczki metali powstają bezpośrednio przez działanie siarki na metale lub na tlenki metali. Można je otrzymać również na drodze mokrej, działając siarkowodorem na roztwory soli metali np.:



Woda hydrolizuje w znacznym stopniu siarczki potasowców i wapniowców, np.:



Wskutek tego wykazują one silną reakcję alkaliczną. Wszystkie



jednak siarczki metali mają charakter istotnych soli, podczas gdy tlenki metali mają charakter związków obojętnych, a wodorotlenki metali—związków zasadowych. W porównaniu przeto z wodą, związkiem o charakterze dwojakim, kwasowo-zasadowym, siarkowodor oraz analogiczne połączenia: selenowodor i tellurowodor są niewątpliwie kwasami, aczkolwiek bardzo słabymi. Pod tym względem siarka, selen i tellur są pierwiastkami bardziej elektroujemnymi, niż naczelny przedstawiciel tej grupy pierwiastków, tlen.

☒ Potwierdzają to ściśle pomiary przewodnictwa tych związków, dokonane przez Hłaskę. Z pomiarów tych obliczone zostały następujące stałe dysocjacji związków wodorowych tlenowców:

Stale dysocjacji wodorowych związków tlenowców podł. Hłaski

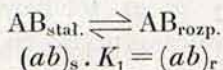
	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> Se	H <sub>2</sub> Te
Stała dysocjacji: $H_2R \rightleftharpoons H^+ + HR'$	$1,04 \cdot 10^{-14}$	$9,1 \cdot 10^{-8}$	$1,88 \cdot 10^{-4}$	$2,27 \cdot 10^{-3}$ ☒

Z wyjątkiem siarczków potasowców oraz wapniowców, siarczki wszystkich innych metali są w wodzie bardzo trudnorozpuszczalne. Część ich rozpuszcza się jednak w rozcieńczonych roztworach silnych kwasów mineralnych, część w stężonych roztworach kwasów, niektóre zaś nie rozpuszczają się nawet w kwasach stężonych. Na tej różnicy rozpuszczalności siarczków metali w wodzie i w kwasach rozcieńczonych, względnie stężonych, polega zastosowanie siarkowodoru do analizy chemicznej jakościowej, jako odczynnika grupowego, służącego do rozdzielania katjonów metalicznych, znajdujących się w mieszaninach roztworów ich soli. Z tego względu bardzo ważne jest należyte zrozumienie podstaw teoretycznych, na których opiera się zastosowanie siarkowodoru do analizy chemicznej.

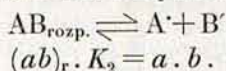
#### ILOCZYN ROZPUSZCZALNOŚCI

Jeśli mamy do czynienia z nasyconym roztworem jakiegokolwiek elektrolitu w wodzie, wówczas w roztworze tym wytwarza się stan złożonej równowagi chemicznej. Z jednej strony bowiem substancja stała AB znajduje się w stanie rów-

nowagi z niezdysocjowaną częścią tejże substancji, będącej w roztworze:



z drugiej zaś strony niezdysocjowana część substancji rozpuszczonej AB znajduje się w stanie równowagi dysocjacyjnej z jonami A' i B', na które się rozpada:



Pierwsza z tych równowag zależy tylko od temperatury. W stałej temperaturze stężenie substancji rozpuszczonej jest stałe, czyli

$$(ab)_r = K_1$$

Równowaga dysocjacyjna jest natomiast zależna od stężenia obu jonów A' i B', na które dana substancja dysocjuje i od stałości iloczynu stężeń tych jonów:

$$a \cdot b = K_2 \cdot (ab)_r$$

A że w roztworach nasyconych w stałej temperaturze stężenie substancji rozpuszczonej niezdysocjowanej  $(ab)_r$  jest stałe, przeto ostatnie z powyższych równań sprowadza się do następującego:

$$a \cdot b = K$$

W roztworach nasyconych iloczyn stężeń jonów jest przeto wielkością stałą, charakterystyczną dla każdego elektrolitu. Iloczyn ten, zwany iloczynem rozpuszczalności, decyduje o tem, czy dany elektrolit, znajdujący się w roztworze, będzie się zeń strącał w postaci niezdysocjowanej, czy też pozostanie w roztworze.

Tak np. jeśli do nasyconego roztworu chlorku sodowego dolejemy stężonego roztworu kwasu solnego, wskutek zwiększenia stężenia jonów chloru Cl' z roztworu będzie się wydzieliał stały chlorek sodu. Jeśli zaś do nasyconego roztworu chlorku sodu dolejemy stężonego roztworu wodorotlenku sodowego NaOH, zwiększymy tem samym stężenie jonów sodu Na' w roztworze i wywołamy również wytrącenie się z roztworu stałego chlorku sodu.

Jeśli np. mamy bardzo rozcieńczony, nienasycony roztwór siarczku żelaza w wodzie, którego iloczyn rozpuszczalności  $(Fe'')(S'') = K$  jest wielkością bardzo małą ( $3,7 \cdot 10^{-19}$ ) i jeśli do tego roztworu nienasyconego siarczku żelaza dodamy roztworu



jakiegokolwiek siarczku łatworozpuszczalnego, np. siarczku sodu  $\text{Na}_2\text{S}$ , zwiększymy przez to bardzo znacznie stężenie jonów siarki  $\text{S}''$  w roztworze, przez co iloczyn stężeń jonów  $(\text{Fe}'') \cdot (\text{S}' + \text{S}'')$  będzie większy od iloczynu rozpuszczalności  $K'$ , i siarczki żelaza  $\text{FeS}$  zaczną się wytrącać w stanie stałym. I odwrotnie, jeśli do nasyconego roztworu siarczku żelaza dodamy roztworu jakiegokolwiek silnego kwasu mineralnego, np. kwasu solnego, w roztworze będziemy mieli cztery rodzaje jonów, a mianowicie:  $\text{Fe}''$ ,  $\text{S}''$ ,  $\text{H}'$  i  $\text{Cl}'$ , a że siarkowodor jest bardzo słabym kwasem, i stała jego dysocjacji elektrolitycznej jest bardzo mała:

$$\frac{(\text{H}') \cdot (\text{HS}')}{(\text{H}_2\text{S})} = 1 \cdot 10^{-7} \quad \frac{(\text{H}') \cdot (\text{S}'')}{(\text{HS}')} = 2 \cdot 10^{-15},$$

przeto, wobec nadmiaru jonów wodoru  $\text{H}'$  w roztworze, jony siarki  $\text{S}''$  będą znikaly, wytwarzając niezdisocjowany siarkowodor  $\text{H}_2\text{S}$ , a zatem nowe ilości siarczku żelaza  $\text{FeS}$  będą przechodziły do roztworu, zamieniając się na chlorek żelaza  $\text{FeCl}_3$ , siarkowodor zaś będzie się wydzielal w stanie gazowym.

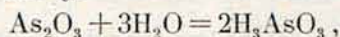
Zachowanie się roztworów soli metali, tworzących siarczki trudnorozpuszczalne, względem siarkowodoru jest przeto zależne przede wszystkim od stężenia jonów siarki w roztworze. Stężenie to możemy dowolnie zmniejszać przez dodanie silnych kwasów, zwiększać zaś, dodając zasad, których metal tworzy siarczki łatworozpuszczalne w wodzie. Z kwaśnych, względnie obojętnych roztworów będą się przeto wytrącały siarkowodorem tylko siarczki najtrudniej rozpuszczalne, których iloczyn rozpuszczalności zostaje przekroczony nawet wobec bardzo małego stężenia jonów siarki. Natomiast siarczki innych metali, nie strącające się z roztworów kwaśnych, będą wytrącane siarkowodorem z roztworów alkalicznych, w których stężenie jonów siarki jest dostatecznie duże, by wywołać przekroczenie iloczynu rozpuszczalności.

Do pierwszej grupy metali, których siarczki strącają się siarkowodorem z kwaśnych roztworów ich soli, należą: miedź, srebro, złoto, kadm, rtęć, cyna, ołów, arsen, antymon, bizmut i platyna. Siarczki tych metali rozpuszczają się tylko w bardzo stężonych silnych kwasach mineralnych oraz w wodzie królewskiej (3 cz.  $\text{HCl}$  + 1 cz.  $\text{HNO}_3$ ). Iloczyny rozpuszczalności niektórych

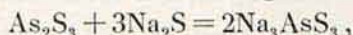
z nich, wyrażają się według pomiarów Brunera i Zawadzkiego następującymi liczbami:

$$\begin{aligned}(\text{Hg}^{++}).(S'') &= 4.10^{-53} \\ (\text{Ag}^+)^2.(S'') &= 2.10^{-50} \\ (\text{Cu}^{++}).(S'') &= 8.10^{-45} \\ (\text{Cd}^{++}).(S'') &= 5.10^{-29} \\ (\text{Pb}^{++}).(S'') &= 4,2 \cdot 10^{-28}.\end{aligned}$$

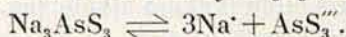
Część tych siarczków rozpuszcza się w roztworach wielosiarczków potasowców oraz siarczku amonu; są to siarczki arsenu, antymonu, cyny i złota. To szczególne ich zachowanie się względem wielosiarczków polega na tem, że siarczki metali tych tworzą z wielosiarczkami potasowców sole siarkokwasów, niezawierające jonów siarki  $S''$ . Arszenik  $\text{As}_2\text{O}_3$  np. tworzy z wodą kwas arsenawy:



siarczek arsenu  $\text{As}_2\text{S}_3$  tworzy z siarczkami potasowców sole analogicznego kwasu siarkoarsenawego:



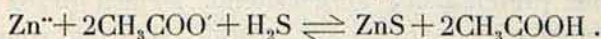
łatworozpuszczalne w wodzie i dysocjujące w niej na jony:



Do drugiej grupy metali, których siarczki są rozpuszczalne w rozcieńczonych roztworach silnych kwasów, tracą się zaś z roztworów alkalicznych, należą następujące metale: cynk, mangan, żelazo, kobalt i nikiel. Iloczyny rozpuszczalności tych siarczków mają według pomiarów Brunera i Zawadzkiego następujące wartości liczbowe:

$$\begin{aligned}(\text{Co}^{++}).(S'') &= 3 \cdot 10^{-26} \\ (\text{Ni}^{++}).(S'') &= 1,4 \cdot 10^{-24} \\ (\text{Zn}^{++}).(S'') &= 1,2 \cdot 10^{-23} \\ (\text{Fe}^{++}).(S'') &= 3,7 \cdot 10^{-19} \\ (\text{Mn}^{++}).(S'') &= 1,4 \cdot 10^{-15}.\end{aligned}$$

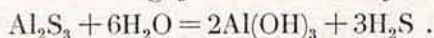
Z siarczków tych siarczek cynku  $\text{ZnS}$  stanowi w pewnej mierze przejście od grupy pierwszej do drugiej, ponieważ strąca się również z roztworów słabych kwasów:



Do tej samej grupy analitycznej zalicza się ponadto glin i chrom. Metale te tworzą wodorotlenki trudnorozpuszczalne

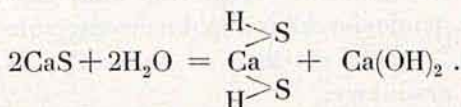


w wodzie i posiadające tak słabo wyrażony charakter zasadowy, że ich siarczki ulegają całkowicie hydrolizie, np.:

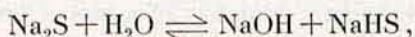


Działaniem przeto siarkowodoru na alkaliczne roztwory soli wymienionych wyżej metali wytrącają się zamiast siarczków galerowate osady odpowiednich wodorotlenków.

Do trzeciej grupy metali, których siarczki są łatworozpuszczalne w wodzie, należą wapniowce oraz potasowce. Normalne siarczki wapniowców są w rzeczywistości dosyć trudnorozpuszczalne w wodzie, lecz woda hydrolizuje je na łatworozpuszczalne wodorosiarczki oraz wolne zasady, np.:



Zatem łatworozpuszczalne w wodzie są właściwie jedynie siarczki potasowców. I one są jednak w przeważnej części shydrolizowane na kwaśne siarczki oraz wolne zasady:



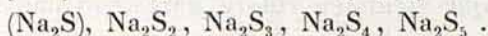
wobec czego wykazują silną reakcję alkaliczną. Tak np. w jednomolarnym roztworze siarczku sodu 51,6% tej soli ulega hydrolizie, a w roztworze  $\frac{1}{20}$ -molarnym — 85%.

Wskutek tak daleko posuniętej hydrolizy siarczków potasowców ciepło zubojetniania siarkowodoru wodorotlenkami sodu i potasu jest bardzo małe i wynosi w roztworach bardzo rozcieńczonych zaledwie 7,8 Kal. zamiast 2.13,7 Kal. Wobec tego znakomity termochemik duński Juliusz Thomsen, który pierwszy wykonał pomiary ciepła zubojetniania siarkowodoru, uznał w swoim czasie siarkowódór za kwas jednozasadowy. Wywołało to bardzo ostrą wymianę zdań między nim a znanym niemieckim chemikiem Kolbem; polemika ta doprowadziła ostatecznie do wyjaśnienia, że w rozcieńczonych wodnych roztworach istnieją przeważnie wodorosiarczki potasowców.

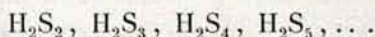
Niektóre siarczki bezbarwne, jak np. siarczek cynku, wykazują własność fosforescencji, objawiającą się tem, że naświetlone promieniami słonecznymi, świecą przez dłuższy czas w ciemności. Czyni to szczególnie siarczek wapnia, wyprażony i zawierający niewielkie domieszki siarczków bizmutu, manganu i innych (farby świejące *Balmaina*).

## WIELOSIARCZKI WODORU.

W wodnych roztworach siarczków potasowców, zarówno jak w roztworach siarczków wapniowców, siarka rozpuszcza się dosyć obficie, zwłaszcza podczas gotowania. Wynika to z tego, że w tych warunkach tworzą się t.zw. wielosiarczki, które w stanie stałym posiadają skład następujący:



Te wielosiarczki można otrzymać również na drodze suchej przez stapianie siarki z siarczkami potasowców lub wapniowców w odpowiednim stosunku stechiometrycznym. Są one solami kwasów wielosiarkowodorowych



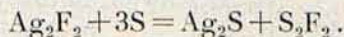
Związki te są naogół bardzo nietrwałe. Kwas pięciosiarkowodorowy  $\text{H}_2\text{S}_5$  daje się otrzymać przez wlewanie roztworu pięciosiarczku sodu  $\text{Na}_2\text{S}_5$  do roztworu kwasu solnego, wziętego w dostatecznym nadmiarze. Jest to ciecz oleista, o żółtem zabarwieniu.

## POŁĄCZENIA SIARKI Z CHLOROWCAMI.

Siarka łączy się bezpośrednio z chlorowcami, a związki te są o tyle ciekawe pod względem teoretycznym, że wyświetlają w sposób jednoznaczny sprawę wartościowości atomów siarki. Dowodzą one mianowicie, że atomy siarki występują w związkach jako dwu-, cztero- oraz sześćo-wartościowe.

Co się tyczy poszczególnych przedstawicieli tych związków, to wystarczy w krótkości wspomnieć, że Moissan otrzymał działaniem fluoru gazowego na siarkę sześćofluorek siarki  $\text{SF}_6$ , jako gaz bezbarwny, skraplający się w temperaturze  $-55^\circ$ , będący substancją nadspodziewanie nieczynną pod względem chemicznym, nie reaguje ona bowiem ani z wodorem, ani też z sodem metalicznym nawet w nieco wyższych temperaturach i zupełnie nie działa na szkło.

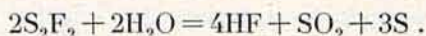
☒ Przez ogrzewanie mieszaniny fluorku srebra z siarką Centnerszwer i Strenk otrzymali gaz, skraplający się w temperaturze  $-99^\circ$ , o składzie  $\text{S}_2\text{F}_2$ :



W przeciwieństwie do sześćofluorku siarki, otrzymanego przez Moissana, ten dwusiarkodwufluorek jest bardzo nietrwały,

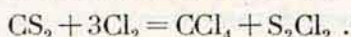


nadgryza szkło, a w wodzie ulega hydrolizie, wydzielając siarkę według równania:



Prawdopodobnie istnieją również pośrednie fluorki siarki, podobne do chlorków siarki (o których mowa niżej). ☒

Przepuszczając strumień chloru gazowego nad siarką otrzymujemy chlorek siarki  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , ciemno-żółty olej, wrzący w temperaturze  $138^\circ$ . Znaczne jego ilości otrzymuje się technicznie, jako produkt uboczny przy fabrykacji czterochloru węgla  $\text{CCl}_4$  działaniem chloru na dwusiarczek węgla  $\text{CS}_2$ :



Chlorek siarki stosuje się w przemyśle do wulkanizacji kauczuku »na zimno«.

Przez działanie chlorem na chlorek siarki otrzymuje się dwuchlorek siarki  $\text{SCl}_2$



Jest to gaz ciemno-brązowy, ulegający podczas destylacji częściowemu rozkładowi na chlorek siarki i na chlor. Wreszcie nasycając chlorem chlorek siarki w temperaturach poniżej  $-20^\circ$ , można otrzymać czterochlorek siarki  $\text{SCl}_4$ , ciecz żółtawo-brązową, krzepnącą w temperaturze  $-30^\circ$ . Jest to jednak związek bardzo nietrwały, który już poniżej temperatury wrzenia dysocjuje na dwuchlorek siarki i chlor.

Z bromem zdołano otrzymać tylko bromek siarki  $\text{S}_2\text{Br}_2$  w postaci cieczy czerwonej, wrzącej w temperaturze  $-46^\circ$ . Istnienie wyższych bromków jest wątpliwe. Nie udało się również dotychczas otrzymać połączeń siarki z jodem.

#### TLENKI I KWASY TLENOWE SIARKI.

Siarka łączy się z tlenem w kilku stosunkach stechiometrycznych, tworząc cztery tlenki, z których trzy mają charakter bezwodników kwasowych. Z wodorem i tlenem siarka tworzy kilkanaście połączeń o charakterze dosyć silnych kwasów. Następujące zestawienie daje nam przegląd tych związków:

	$(\text{H}_2\text{SO}_2)$	kwas sulfoksyłowy
$(\text{S}_2\text{O}_3)$ półtoratlenek	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$	„ hydrosiarkawy
$\text{SO}_2$ dwutlenek	$\text{H}_2\text{SO}_3$	„ siarkawy
	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$	„ pyrosiarkawy