

kim je otrzymują przez ogrzanie chlorków z potassium. W tych działaniach, metale zabierając kwasoród z kw. saletrzanego, zwykle zamieniają go na niedokwas 2gi azotu, który w powietrzu wydaje dymy czerwone, szkodliwe do oddychania. Metal ukwasorodniony, łączy się z kwasem saletrzanym nierozłożonym i wydaje saletran.— Metale wodę rozkładające, wywiewają niedokwas 1 azotu; często zaś tworzy się saletran amoniaku, z powodu jednoczesnego rozkładu wody i kwasu. Palladium zamienia kw. saletrzaną na saletowy; dla tego rozpuszcza się bez widocznego wzburzenia, ponieważ kw. saletowy wchodzi w związek z kw. saletrzanym.

Wszystkie saletrany są w wodzie rozpuszczalne; działaniem wyższych stopni ciepła łatwo swój kwas tracą; dla tego bez trudności można z nich kwasorodki otrzymywać, przez samo wypalenie. Sposób ten jest dogodny, gdy idzie o oznaczenie ilości kwasorodu z metalem połączonego. Jeżeli bowiem metal ściśle odważony, rozpuszczono w kw. saletrzanym i roztwór odparowano do suchości, pozostanie saletran, który po wypaleniu w tygielku zostawia kwasorodek tegoż metalu. Powiększenie wagi metalu bezpośrednio wskazuje, ile się kwasorodu z nim połączyło.

22. Kwas siarczany ukwasorodnia wszystkie te metale, z wyjątkiem palladium, na które kwas saletrzaný działa; jednak w laboratoryach rzadko kiedy w tym celu używa się tego działacza.

Metale rozkładające wodę w obecności kwasów, ukwasorodniają się kosztem wody, w kw. siarczanym zawartej, przytém wywiewają gaz wodorowy. Jeżeli kwas

jest stężony, metal w początku ukwasorodnia się kosztem wody; następnie około $+ 200^{\circ}$ zabiera część kwasorodu kwasu i wywiązuje kw. siarkowy. Metale wody nierozkładające, zamieniają się na kwasorodki kosztem kwasu w temperaturze bliskiej jego wrzenia; wywiązują także kw. siarkowy, a utworzony kwasorodek, z kwasem nierozłożonym wydaje siarczan metaliczny. W działaniu kwasu siarczanego na miedź, tworzy się prócz tego materya brunatna, z siarku i kwasorodku miedzi złożona.

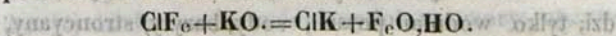
23. Kwasy które się w wysokości temp. nierozkładają, i tém dowodzą silnego powinowactwa radikalów do kwasorodu, np. kw. boryczny, krzemieny, fosforyczny, węglany i t. d., mogą odstąpić swego kwasorodu, metalom nadzwyczaj ebeciwie go przyciągającym (potassium, sodum i inne tego oddziału); przytem oddziela się pierwiastek kwasu, albo wchodzi w związek z nadmiarem metalu; kwasorodek zaś utworzony, łączy się z częścią kwasu nierozłożoną. Kw. np. boryczny z potassium ogrzany, wydaje bor i boran potażu. Kw. fosforyczny tworzy fosforek potassium i fosforan potażu.

24. Niektóre sole kwasorodne, mianowicie saletrany i chlorany, łatwo odstępując kwasorodu działaniem ciepła, mogą służyć do ukwasorodnienia metalów z pomocą wyższej temp. Zwyczajnie metal rozdrobniony razem z saletrą, częściowo rzuca się do tygla rozżarzonego. Ukwasorodnienie odbywa się z nadzwyczaj żywym ognieniem (Verpuffen; desflagratio, ignition); dla tego w niektórych przypadkach dodają materyi obojętnych (węglan sody, sól kuchenna), które osłabiają

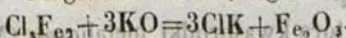
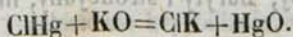
żywość działania i wyrzuceniu mieszaniny zapobiegają. Saletra skuteczniej działa niż inne sole, ponieważ zostawia silną zasadę (potaż), która skłonić może do ukwasorodnienia się, nawet metale kwasem saletrzanym nieukwasorodnialne np. chrom, tantal, tytan i t. d.

24. Kwasy wodorowe nie zawierając kwasorodu, nie mogą bezpośrednio służyć do ukwasorodnienia metali, ponieważ z wzajemnego ich działania otrzymujemy związek metalu z radikalem kwasu. Lecz z chlorków, broników, jodków i t. d. tą drogą otrzymanych, alkalia strącają kwasorodki, które się tworzą przez wymianę pierwiastków. Jeżeli np. kw. solny działa na żelazo, tworzy się chlorek żelaza z wywiązaniem wodoru. $\text{ClH} + \text{Fe} = \text{Cl Fe} + \text{H}$.

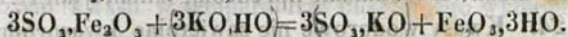
Chlorek żelaza i potaż kaustyczny, wymieniając pierwiastki według siły powinowactwa, wydają: chlorek potassium i kwasorodek żelaza.



Podobnie zachowują się alkalia ze wszystkimi związkami haloidowymi, nawet nierozpuszczalnymi. Chlorek merkuryusza (Calomel) obłany ługiem potażu, natychmiast czernieje i wydaje kwasorodek merkuryusza. Chlorek srebra gotowany z potażem, zamienia się na kwasorodek srebra. W tej zamianie związków haloidowych tworzą się kwasorodki odpowiednie, to jest w miejsce equivalentów chloru z metalem połączonego, wstępuje odpowiednia liczba equiv. kwasorodu. Tak np.



Takie same wypadki dają sole kwasorodne, których kwasorodki są nierozpuszczalne w wodzie, i ustępują ze związku alkaliom, jako najsilniejszym zasadowom np.



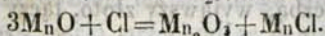
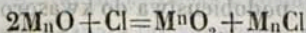
Dla tej przyczyny, roztwory soli kwasorodnych bardzo często służą w laboratoriach, do otrzymywania kwasorodków metalicznych.

25. Jeżeli do strącenia roztworów soli metalicznych użyto alkaliów, opadają kwasorodki z wodą połączone, czyli *wodniany*, w których woda zastępuje miejsce kwasu. Wodniany często różnią się właściwościami od kwasorodków bezwodnych. Miedź np. daje wodnian błękitny; kobalt różowy, nikiel jabłkowy. Kwasorodek żelaza i manganu w stanie wodnianu są białe i t. d. Ze związków tych woda z łatwością odchodzi; tylko wodnian potażu, sody, baryty, stronecyany, nawet wysokie stopnie ciepła wytrzymują bez zmiany. Wodnian miedzi błękitny, przez samo gotowanie z wodą czernieje i zamienia się na kwasorodek bezwodny, czarny; inne tracą wodę w temperaturach mniej lub więcej podniesionych.

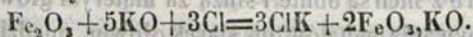
Zamiast alkaliów można użyć ich węglanów; w tym razie opadają kwasorodki połączone z kw. węglanym, który także przez wypalenie odchodzi. Tym sposobem można wiele kwasorodków wyrobić; tylko węglan potażu, sody, lityny, baryty i stronecyany, nie rozkładają się tą drogą.

26. Niektóre kwasorodki metaliczne (MnO , NiO

CoO , mogą być zamienione na wyższe stopnie ukwasorodnienia działaniem chloru, który się łączy z częścią metalu z kwasorodem połączonego. Tak np:



Podobnie zachowują się ich węglany, które przechodzą w kwasorodki wyższe, ze stratą kw. węglanego. Chlor także silnie działa, gdy jest obecną materya alkaliczna; ponieważ łączy się z jej metalem i uwalnia kwasoród, który się przenosi na kwasorodek metaliczny. Przepuszczając strumień chloru, przez roztwór potażu zawierający kwasorodnik żelaza (Fe_2O_3), tworzy się kwas żelazny.



Woda ukwasorodniona, może także niektóre kwasorodki podnieść na wyższe stopnie, otrzymywane tylko jej działaniem na wodniany lub roztwory; np. superoxyd miedzi, cynku, calcium, baryum i stroncium.

27. Nakoniec, kwasorodki metaliczne w stanie krystalicznym otrzymują, przez topienie w tyglu srebrnym z wodnianem potażu, który je rozpuszcza i w czasie stygnięcia krystalicznie wydziela. Po wyługowaniu materyi topioniej, kwasorodek pozostaje w postaci drobnych kryształów. Doświadczenie najlepiej się udaje z kwasorodkiem miedzi, ołowiu, cynku i kobaltu. Topiąc 1 część CuO z 4 wodnianu potażu, można otrzymać kryształki kilka milimetrów długie. Kwasorodki niklu i żelaza nie krystalizują, chociaż się rozpuszczają.

Związki metalów z siarką.

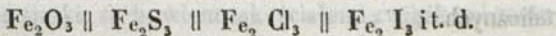
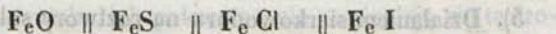
28. Siarka, w zachowaniu swoim względem metalów, okazuje wiele podobieństwa do kwasorodu. Z największą ich liczbą, wyjąwszy złoto, łączy się bezpośrednio, niekiedy z fenomenami ognia. Cienka blaszka miedzi lub srebra, pali się żywo w parze siarki; opiłki miedziane z $\frac{1}{3}$ siarki w rurce szklanej ogrzane poniżej czerwoności, w chwili tworzenia związku, żywe okazują ognienie. Jednak mało jest metalów, które się w temp. zwyczajnej z siarką łączą; zwykle potrzebują współdziałania ciepła.

29. Wiele siarków znajdujemy w naturze gotowych; niektóre z nich są obfite i służą za materiał główny do otrzymywania metalów, np. siarek ołowiu, miedzi, merkuryszu, srebra.

Ze względu na własności fizyczne odróżniają w nich *piryty* i *blendy*. Pierwsze są doskonale nieprzezroczyste, z blaskiem metalowym; drugie mają blask szklisty lub tłusty, z pewnym stopniem przezroczystości np. blenda cynkowa i *Rothgültigerz*. Wszystkie są stałe i kruche; tylko siarek srebra jest dosyć ciągliwy, jak ołów daje się krajać. Najczęściej dobrze krystalizują, mają budowę krystaliczną. Siarki wyrobione sztucznie drogą suchą, są podobne do naturalnych; drogą mokłą z soli metalicznych strącone, działaniem siarkowodoru i siarkowodnianów, są bezkształtne, proszkowate, bez blasku, rozmaitych kolorów. W ogóle siarki mają ciężkość gatunkową mniejszą od metalów, jeżeli te nie są lżejsze od siarki jak np. potassium i sodium; mało jest siarków lotnych jak np. cynober. Wszystkie mogą

być stopione; siarki metalów trudno topiowych, topią się łatwiej od nich i odwrotnie. Tylko siarczyk złoty w wyższych temp. opuszcza siarkę i zostawia złoto metaliczne; inne nie doznają tak zupełnego rozkładu, lecz mogą tracić część siarki, przechodząc w niższe stopnie nasiarkowania— np. dwusiarek żelaza.

30. Metale łączą się w kilku stosunkach z siarką; niektóre tworzą więcej z nią związków niż z kwasorodem; jednak każdy stopień ukwasorodnienia ma odpowiedni związek z siarką, i ze wszystkimi innemi metaloidami, np.



Związki z siarką odpowiednie kwasorodkom, nazwiemy *siarkami*; kwasorodnikom, *siarnikami*. Nakoniec dla połączeń odpowiadających kwasom metalicznym, zatrzymamy nazwisko *siarczyków*. Ostatnie okazują także skłonności kwasowe. Inne związki mające większą liczbę atomów siarki, nazywać będziemy *wielosiarkami* (polysulphures):

31. Wyjąwszy siarki metalów alkalicznych (SK, SNa SLi), wszystkie inne nie rozpuszczają się w wodzie, albo bardzo mało są w niej rozpuszczalne. Wielosiarki potassium, sodium, litium, baryum, stroncyum, calcium, są także rozpuszczalne. Siarczyki odpowiednie kwasom albo wyższym zasadom, rozpuszczają się w siarkach alkalicznych, wydając związki które można porównać z solami kwasorodnemi. Połączenia tego rodzaju nazwiemy *siarko solami* (sulphosels, Schwefelsalze). Na rozpuszczalności siarczyków w siarkach alkalicznych

iich siarko-wodnianach, polegają sposoby analityczne, oddzielenia niektórych metalów i metaloidów.

32. Związki siarki z metalami otrzymują:

1). Łącząc bezpośrednio metale z siarką, w wyższej temperaturze.

2). Działaniem siarki na kwasorodki, z pomocą ciepła.

3). Przez topienie kwasorodków z siarką i węglanem sody.

4). Ogrzewając kwasorodki w atmosferze siarkowodoru.

5). Działaniem siarkowodoru na roztwory soli metalicznych.

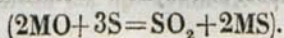
6). Przez żarzenie kwasorodków w parze siarczku węgla.

7). Przez wypalenie siarczanów z proszkiem węgla, albo:

8) w atmosferze wodoru.

33. Gdy metal ma być bezpośrednio z siarką połączony, potrzeba go rozżarzyć w rurce, przez którą przechodzi para siarki, albo wprost ogrzewa się metal rozdrobniony, z siarką pomieszany. Jeżeli metal jest łatwotopliwy, mieszaninę ogrzewa się w tyglu przykrytym; gdy zbyt wielka zachodzi różnica w topliwości, największa część siarki byłaby ulotnioną przed połączeniem się z metalem; potrzeba więc mieszaninę rzucać częściami do tygla rozżarzonego.

34. Ogrzewając siarkę z kwasorodkami metalicznymi, część jej uchodzi w postaci kw. siarkowego, reszta łączy się z metalem:



W działaniu siarki na alkalia wypadek w tém się różni, że obok związku siarkowego, znajdujemy sól kwasorodną kosztem materyi alkalicznej utworzoną (Obacz: Wykład początkowy Chemii o metaloidach k. 83.)

Kwasorodki z oddziału metalów właściwych, zamieniają się tą drogą na siarki, bez tworzenia soli kwasorodnych; ponieważ okazują słabe powinowactwo do kwasu mogącego się utworzyć, albo ich siarczany rozkładają się w wyższej temperaturze.

Ziemie właściwe, kwasorodki cerium, chromu, tytanu, tantalu i ich pokrewne, nie zamieniają się tą drogą na siarki; są bowiem tak ściślemi związkami metalu z kwasorodem, że je tylko najsilniejsze rozrywają działania.

34. Kwasorodki metaliczne, które sposobami powyższemi nie mogą być na siarki zamienione, wydają je przez stopienie silnym ogniem, z siarką i węglanem sody albo z wątrobą siarkową; ponieważ siarek potassium KS_2 w niej zawarty, kosztem kwasorodku zamienia się na siarczan; metal zaś uwolniony łączy się z nadmiarem siarki ($KS_2 + 4 MO = SO_2 + KO + 4 MS$). Po wyługowaniu materyi stopionej, zostaje siarek w proszku krystalicznym, świetnym. Można tym sposobem wiele metalów, nawet chrom, cerium i t. d. z siarką połączyć. Używają go szczególnie w ten czas, gdy potrzeba oddalić ciała wydające siarko-kwasy, które z siarkami alkaliów tworzą związki rozpuszczalne. Przy oddzieleniu np. arszeniku od kobaltu, niklu i t. d., przez stopienie z wątrobą siarkową tworzy się siarko-arsenian potassium, który można wyługować

wodą; pozostają nierozpuszczone, siarek kobaltu, niklu i t. d.

Niemniej skutecznie działa siarczyk węgla, w stanie pary nad kwasorodkiem metalicznym pędzony; ponieważ węgiel dąży do połączenia się z kwasorodem, siarka z metalem; wspólném więc działaniem rozrywają związki, których innemi sposobami rozłożyć niemożna; np. kwasorodki tytanu, tantal, chromu i t. d.

35. Siarkowodor może wiele kwasorodków na siarki zamienić; z niektórymi, np. z kwasorodkiem ołowiu, już w temperaturze zwyczajnej wydaje siarek i wodę, $PbO + HS = PbS + HO$), lecz największa część innych musi być silnie w jego atmosferze ogrzana, na łódce z porcelany, w rurce rozpalonej do ciemnej czerwoności.

Ebelmen używa tego sposobu za środek analityczny, do rozdzielenia metalów; z siarków bowiem otrzymanych, jedne mogą być rozpuszczalne w kwasach, gdy inne zostają niezmienione, albo jeden jest lotny, drugi zaś ogniotrwały.

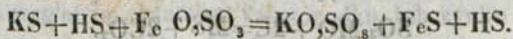
Tym sposobem można rozdzielić kobalt lub nikiel od manganu; ponieważ kwas solny łatwo rozpuszcza siarek manganu, zostawia siarek kobaltu lub niklu. Mniej ściśle oddziela się mangan od cynku, żelazo od kobaltu; lecz oddzielenie arsenu od cyny i żelaza, uważane jako trudne zagadnienie analityczne, udaje się bardzo dobrze, ponieważ cała ilość arsenu w stanie siarczyku odchodzi. Ziemia właściwa, kwasorodki chromu, tytanu i t. d. nie mogą być tą drogą na siarki zamienione.

36. Działanie siarkowodoru na kwasorodki i w ten czas nawet nie ustaje, gdy są połączone z kwasami; dla

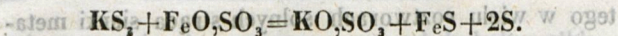
tego w wielu roztworach solnych strąca siarki metaliczne, w wodzie albo kwasach rozwolnionych nierozpuszczalne.

Sole alkaliów, ziem alkalicznych, manganu, chromu, żelaza, kobaltu, niklu, cynku, tantalu, tytanu, w ogóle sole metalów w wodę rozkładających w temperaturze zwyczajnej i przy współdziałaniu kwasów (wyjąwszy sole kadmu i cyny) — nie zmieniają się działaniem siarkowodoru, jeżeli kwasorodek jest połączony z silnym kwasem, albo gdy dodano nadmiaru kwasu, który rozpuszcza siarek utworzony. Przeciwnie, z roztworów soli słabych kwasów, siarkowodor strąca siarki metaliczne. Tak np. na siarczan żelaza siarkowodor nie działa; z octanu zaś strąca siarek żelaza. Siarczan, saletran, chloran i t. d. potażu, żadnej zmiany nie doznają od siarkowodoru: jeżeli zaś ciągły strumień tego gazu przechodzi przez roztwór węglanu potażu lub sody, tworzy się siarek potassium lub sodium. Gdy więc kwas dodany albo przez strącenie siarku uwolniony, zostanie zobojętnionym; siarkowodor nie będzie miał przeszkody do działania i siarek metaliczny strąci. Dlatego siarki alkaliów strącają prawie wszystkie sole metaliczne, ponieważ alkali w zamianę pierwiastków utworzone, służą do zobojętnienia kwasu, siarka zaś w miejsce kwasorodu wstępuje: $KS + FeO, SO_3 = KO, SO_3 + FeS$.

Podobnie działają siarkowodniane, lecz z wywiązaniem siarkowodoru.

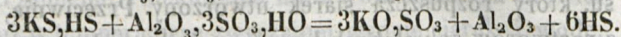
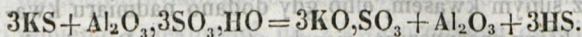


Jeżeli siarek alkaliczny jest wyższy, w osadzie znajduje się wiele siarki, np:



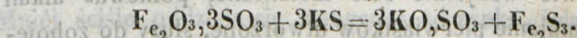
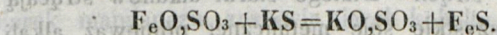
Na sole alkaliów siarkowodor niedziała, ponieważ siarki metalów alkalicznych są łatwo rozpuszczalne w wodzie, i obok kwasów istnieć nie mogą.

W solach ziem, tytanu, tantalu, chromu i t. d. siarki alkaliów i ich siarkowodniane strącają kwasorodki z wywiązaniem siarkowodoru, który odchodzi bez działania, nie mogąc zwyciężyć powinowactwa kwasorodu do metalu.

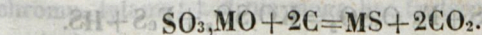


Ilość siarkowodoru uwolnionego z siarkowodnianami, widocznie jest dwa razy większa.

Siarkowodor, siarki i siarkowodniane alkaliów, są ważnemi odczynnikami w analizie chemicznej; w właściwych okolicznościach użyte, służą do rozdzielania metalów, będących razem w roztworach. Za pomocą ich otrzymujemy siarki, w składzie swoim kwasorodkom odpowiadające; ponieważ w zamianie pierwiastków, każdy atom kwasorodu jest zastąpiony przez atom siarki.



37. Wiele siarków można otrzymać z siarczanów, wypalając je z proszkiem węgla, w tyglu przykrytym. Węgiel bowiem łączy się z kwasorodem kwasu i zasady, siarka i metal zostają w związku, jak wystawia wzór:



Jeżeli siarek jest łatwo topliwy, redukcya odbywa się bez trudności, gdy siarczan jest tylko przykryty