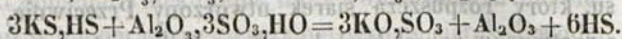
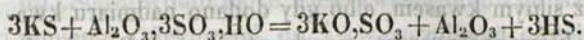




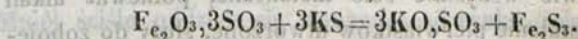
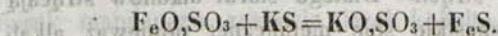
Na sole alkaliów siarkowodor niedziała, ponieważ siarki metalów alkalicznych są łatwo rozpuszczalne w wodzie, i obok kwasów istnieć nie mogą.

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.

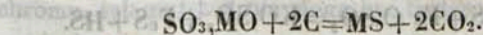


Ilość siarkowodoru uwolnionego z siarkowodnianami, widocznie jest dwa razy większa.

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

proszkiem węgla utłuczonym; ponieważ siarek utworzony, cięższy od siarczanu, spływa na dno tygla i sól stopiona ciągle dotykając węgla, prędzej się rozkłada. Redukcyą mniej łatwo następuje, gdy siarek jest trudnoplwy, ponieważ jego warstewka na powierzchni utworzona, przeszkadza działaniu węgla na siarczan jeszcze nierozłożony. Można jednak tym sposobem, wprawdzie powolnym, zamienić kryształ siarczanu baryty na siarek baryum, przez pewien rodzaj *cementacyi*, w której niedokwas węgla jest najgłówniejszym działaczem.

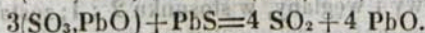
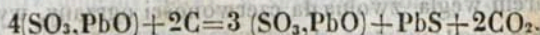
Wypadek otrzymany w działaniu węgla, zależy od natury siarczanu, tudzież od stopnia użytego ciepła. Siarczany dobrowolnie w wyższej T. rozkładalne, np. siarczany ziem i siarczany magnezyi, zostawiają kwasorodki, ponieważ one są do redukcji trudne. Siarczany srebra i merkuryusza, wydają metal tudzież równe objętości kw. węglanego i siarkowego. Rozkład innych zależy od temperatury. Siarczany np. cynku, z nadmiarem węgla zwolna da czerwoności ogrzany, wydaje kw. siarkowy i węglany, w stosunku 2 : 1; zostawia kwasorodek cynku pomieszany z węglem, lecz bez cynku metalicznego i siarku. Jeżeli po zarzeniu do ciemnej czerwoności, ogień wyżej podniesiono, kwasorodek cynku redukuje się nadmiarem węgla i wydaje cynk metaliczny. Lecz jeżeli siarczan cynku z nadmiarem węgla od razu do białości ogrzano, wprawdzie wywiąże się z początku nieco kw. siarkowego, wkrótce jednak odchodzi tylko niedokwas węgla, pomieszany z kw. węglanym, i zamiast kwasorodku lub cynku metalicznego, pozostaje siarek cynku. Można więc, sto-



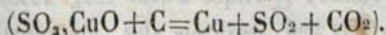
pniując ciepło, otrzymać kwasorodek, metal lub siarek cynku.

Siarczan miedzi do ciemnej czerwoności ogrzany, wywiązuje równe objętości kw. węglanego i siarkowego, a zostawia miedź metaliczną, ponieważ jej kwasorodek łatwo się redukuje. Zmieszaniny wolniej żarzonej, wywiązuje się wiele kw. węglanego, z małą ilością kw. siarkowego; pozostaje siarek miedzi.

Siarczan ołowiu zachowuje się odmiennie, ponieważ do ciemnej czerwoności z nadmiarem węgla ogrzany, wywiązuje kw. węglany bez śladów kw. siarkowego; całą więc ilość siarki zatrzymuje i tworzy siarek ołowiu. Podobny daje wypadek z mniejszą ilością węgla, w tej samej temperaturze; ponieważ odpowiednia ilość siarczanu zamienia się na siarek, reszta pozostaje niezmienną. Lecz jeżeli temperaturę podniesiono, siarczan i siarek ołowiu wzajemnie działając, wydają kw. siarkowy i kwasorodek ołowiu.



Działanie węgla na siarczany, w niższych stopniach ciepła zaczyna się od redukcji kwasu siarczanego na kw. siarkowy; potem następuje drugi peryod, w którym rozkłada się kwas siarkowy, będąc w zetknięciu z węglem i metalem. Ogrzewając np. siarczan miedzi z węglem, naprzód kwasorodek miedzi w niskiej temperaturze redukuje się na metal; kw. siarczany przechodzi na kw. siarkowy, dlatego wywiązują się równe objętości kw. węglanego i siarkowego



Gdyby ciepło prędko przejmowało masę ogrzewaną, działanie byłoby w jednej chwili skończone, siarka odeszłaby w postaci kw. siarkowego. Gdy jednak ogień najsilniejszy zwolna przejmuje mieszaninę siarczanu i węgla, a tém samém rozkład zwolna przenika od powierzchni ku środkowi: pierwsza więc warstwa zewnętrzna jest już całkowicie rozłożoną, gdy następna zaczyna wywiązywać kw. siarkowy, który stykając się z metalem i węglem wyżej ogrzany, rozkłada się działaniem powinowactwa siarki do metalu i kwasorodu do węgla. Tym sposobem siarczan, od warstwy do warstwy doznając rozkładu, w końcu zamienia się na siarek. Dla otrzymania tego wypadku, istotny jest warunek: mieszaninę prędko i silnie ogrzać, ażeby nie miała czasu do tracenia siarki; coby niezawodnie nastąpiło, gdyby ją czas niejaki utrzymywano w temperaturze, która może kw. siarczan rozłożyć, a nie wystarcza do rozkładu kw. siarkowego.

Jeżeli powinowactwo kw. siarczanego do zasady jest mierne, i obiedwie temperatury, z których jedna rozkłada kw. siarczan drugą kw. siarkowy, przypadają razem: otrzymujemy *oxysulphure* w T. czerwoności, albo siarek gdy ją wyżej podniesiono.

38. Siarki niektórych metalów można wyrobić, prowadząc nad siarczanem rozżarzonym strumień suchego wodoru, który wydaje wodę z kwasorodem kwasu i zasady. Sposób ten jest właściwy szczególnie dla siarczanów, których metale okazują mocne powinowactwo do siarki i w żarzeniu kwasów nie tracą, np. siarczan potażu, sody, baryty, stronciany. Inne wydają siarki nieczyste, ponieważ z wodą uchodzi kw.



siarkowy, później siarkowodor: pozostaje więc siarek z metalem pomieszany (np. z siarczanu ołowiu); albo niezupełnie zredukowane tworzą związek kwasorodku z siarkiem (oxysulphuretum) np. siarczan manganu, kobaltu, cynku. Nakoniec gaz wodorowy niemoże zredukować niektórych zasad; w tym razie zostawia je, uprowadzając kw. siarczany w postaci kw. siarkowego. Tak zachowują się siarczany ziem, a nawet magnesy.

39. Kwasy rozkładają siarki metaliczne. Kw. solny i siarczany, działając na siarki metalów rozkładających wodę, wydzielają gaz siarkowodorowy; inne z trudnością się zmieniają. Kw. saletrzany słaby, rozpuszcza metal, siarkę *w istocie* (en substance) oddziela. Kw. saletrzany stężony, ukwasoradnia obadwa pierwiastki i zamienia siarek na siarczan.

Alkalie z pomocą wyższej T mogą wiele siarków rozłożyć. Działania ich używają do redukcji związków tego rodzaju, w laboratoriach i w próbach metalurgicznych.

40. Powietrze suche, w T. zw. na siarki nie działa; przy pomocy ciepła obadwa pierwiastki związku ukwasoradnia, wydając kw. siarkowy i kwasorodek; obok nich w wielu przypadkach tworzą się siarczany. Działanie, przez które ta zmiana w składzie siarków następuje, nazwano *prażeniem* (Rösten, grillage).

Jeżeli metal słabą ma skłonność do ukwasorodnienia (w siarkach metalów drogich, i w siarku merkuryszu), sama siarka odchodzi w postaci kw. siarkowego, metal zostaje niezmienny; w przeciwnym razie, ukwasorodniają się współcześnie, i jeżeli kwasorodek

jest silną zasadą, tworzy się razem siarczan, tem obficiej, im niższą była temperatura. Siarki metalów alkalicznych zmieniają się całkowicie w siarczany.

41. Prażenie siarków na wielką stopę wykonywają w hutach, jako robotę przygotowawczą przed topieniem rud miedzi, ołowiu, cynku i t. d.; ponieważ siarki metaliczne nierozkładają się działaniem węgla w wysokich temperaturach; kwasorodki zaś w prażeniu z nich utworzone, łatwo się redukują. Jednak siarka niezupełnie odchodzi, część jej pozostaje w stanie siarczanu; cel więc prażenia nie zupełnie zostaje osiągnięty. Lecz jeżeli siarka spotyka ciała z którymi może się połączyć i związek lotny utworzyć, pozostanie czysty kwasorodek metalu. Najdogodniej to wykonać przez prażenie siarków w atmosferze pary wodnej, albo w powietrzu parą obciążoném; ponieważ wzajemném ich działaniem tworzy się gaz siarkowodorowy, który redukuje siarczany zasadowe i ostatecznie na czyste kwasorodki zamienia. Tego sposobu użył *Nordenskiöld*, do prażenia rud żelaznych, piryty zawierających. Można go zastosować do siarków innych metalów.

42. Powietrze wilgotne, w temp. zwyczajnej zamienia na siarczany; siarki metalów łatwo ukwasordniałych, np. siarki alkaliów, piryty żelazne odpędzone, piryt miedziany i t. d. Z tego działania korzystają, w fabrykacyi koperwasu i siarczanu miedzi Siarki alkaliczne w wodzie rozpuszczone, działaniem powietrza zmieniają się najprzód na podsiarkony, następnie na siarkony, w końcu na siarczany. Siarki wyższe, np.  $KS_2$ , w tych zmianach osadzają siarkę.



43. Prażenie odbywa się w laboratoryach pod muflem, w naczyniach płaskich, (*têt à rottr*, *Röstscherben*) z gliny ogniotrwałej, niepolewanych.

Małe ilości można prażyć nad lampą spirytusową z podwójnym ciągiem, w tygelku lub na cienkiej miseczce porcelanowej, niekiedy nawet platynowej. Naczynie to stawia się ukośnie nad płomieniem; przed otworem umieszcza się blaszkę platynową (Fig. 1), która ułatwia przeciąg powietrza i działanie przyspiesza.

Siarek wzięty do prażenia, winien być sproszkowany; w początku ogrzewa się słabo, ażeby uniknąć stopienia, następnie temperatura może być wysoko podniesioną. W ciągu działania potrzeba materią prażoną ciągle przerabiać, dla ułatwienia zetknięcia z powietrzem. Gdy nie wywiewuje zapachu siarki, działanie jest ukończone.

W hutach prażą rudę w *stosach otwartych*, usypanych na pokładzie drzewa; w *stosach pokrytych* powłoką ruchomą, złożoną z łomków rudy wyprażonej; w *stosach mających ściany murowane*; w *piecach płomienistych*, nakoniec w *zagrodach*. Prażenie w stosach otwartych jest najprostszą robotą; zużywa wiele materiału opałowego, zależy od stanu i ruchu powietrza; dlatego często źle zostaje wykonanem. Ruda musi być powtórnie prażoną, urabiając stos w ten sposób, że część wewnętrzna idzie na zewnątrz, zewnętrzna do środka.

Stosy z powłoką ruchomą, mają postać piramidalną. Ruda w nich spoczywa na pokładzie drzewa, w którym zostawiają kanały powietrze doprowadzające; w środku stosu znajduje się kanał, służący do podło-

żenia ognia. Otworami w powłoce porobionemi, kierują ogniem wewnątrz stosu tlejącym.

Prażenie rud najdokładniej wykonywa się w piecach płomienistych zwykłej budowy; lecz ponieważ nie wymaga wysokiej temperatury, trzon w stosunku do ogniska jest nierównie większy i zwykle piece nie mają komina.

44. Siarki wielu metalów, mające kolory jasne, szczególnie siarek baryum, stroncium, calcium, posiadają własność jeszcze nieobjaśnioną, świecenia czas niejaki w ciemności, gdy na słońce były wystawione. Własność tę podwyższa dodanie małych ilości innych materij. Siarczan np. baryty doskonale sproszkowany, z dodatkiem 3—4% magnezyi czystej, zarobiony gęstym klejem *tragantu*, w krążkach 1 linią grubych; po wysuszeniu wypalony, zamienia się w siarek, który świeci kolorem ognistym. Siarek stroncium, świeci kolorem szmaragdowym. Siarek calcium daje piękny efekt, gdy skorupy ostryg dobrze wypalone, na czystej stronie wewnętrznej powleczone mieszaniną 100 części kwiatu siarkowego z 10 cz. kwasorodku cynku albo cyny, cadmium lub antymonu: przez  $\frac{1}{4}$  godziny zostają w tyglu wypalone ogniem umiarkowanym.— Kwasorodek cynku daje światło zielone, cyna białe długo trwające, cadmium żółte.

45. Selenki mają wiele wspólnych własności z siarkami; w naturze są rzadkie. Sztuką otrzymują je podobnie jak siarki. Z kwasem solnym wydają kw. selenowodorowy. Kw. saletrzany albo woda królewska, zamieniają selen na kw. selenowy, którego obecność łatwo poznać, ponieważ kw. siarkowy oddziela z niego selen,



w postaci proszku czerwonego. Stopione z mieszaniną węglanu sody i saletry, wydają selenian potażu. Sól ta, po zagotowaniu z nadmiarem kw. solnego, przechodzi w selenion, z którego selen można oddzielić kw. siarkowym.

Fosforki mało są dotąd zbadane. Otrzymują je bezpośrednio, albo przez ogrzanie kwasorodku metalicznego w parze fosforu; przy tém także tworzą się fosforany.

Fosforki metalów trudnotopliwych, np. żelaza, otrzymują przez topienie metalu z proszkiem kości palonych, węgla i piasku. Kw. fosforyczny przez kw. krzemieny uwolniony, w obecności węgla wydaje fosfor, który się łączy z metalem.

Fosforki metalów alkalicznych i ziem alkalicznych, w zetknięciu z wodą wywiązują gaz fosfowodorowy, łatwy do poznania po zapachu.

Fosforki innych metalów, stopione z potassium, odstepują mu swego fosforu; następnie wodą zwilgoczone, wydają fosforek wodoru.

Arsenki zwykle mają blask metaliczny. Łatwo je poznać po zapachu, który wywiązują ogrzane letrorem na węglu. Topione z saletrą, wydają arsenian potażu rozpuszczalny; gotowane z kw. saletrzanym lub wodą królewską, zamieniają się na arseniany, w których łatwo wysledzić bytność arseniku, próbą Marsch'a i za pomocą siarkowodoru.