

GRUPA TLENOWCÓW.

Do grupy tlenowców lub siarkowców należą tlen - O, siarka - S, selen - Se i tellur - Te.

SIARKA , S.

Siarka - sulphur - ciężar atom. 32. W stanie wolnym spotykamy ją w przyrodzie, przeważnie w sąsiedztwie wulkanów czynnych lub wygasłych. Główne kopalnie są na Sycylii, duże ilości w Hiszpanji, Japonji. W Polsce /Szwoszowice, Czar-kowa/ również mamy wolną siarkę. Inne jednak jest pochodzenie siarki u nas, niż na Sycylii. Nasza siarka powstała drogą procesów bakterjologicznych z różnych związków siarkowych, gdy zaś siarka sycylijska jest pochodzenia wulkanicznego. Siarka występuje jeszcze w przyrodzie pod postacią połączeń z metalami ciężkimi: piryt - FeS_2 , chalkopiryt - CuS.FeS_2 , blyszcz cynkowy - ZnS , galena - PbS . Wszystkie te minerały należą do kategorii związków, zwanych siarozkami. Prócz siarozków spotykamy jeszcze w przyrodzie minerały, należące do grupy związków zwanych siarozanami: anhydryt - CaSC_4 .

gips - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, baryt - BaSO_4 i inne. Siarka w stanie rodzimym zanieczyszczona jest różnymi domieszkami. Na Sycylii oddzielają siarkę rodzimą od domieszek ziemistych przez wytapianie. Kawały siarki rodzimej układają w odpowiednie stosy, przykrywają ziemią i podpalają od spodu. Stopiona siarka spływa kanałami z pod stosu. Siarka w ten sposób otrzymana nazywa się surową. Dalsze oczyszczanie - rafinowanie siarki odbywa się w sposób następujący. Surową siarkę ogrzewa się w retortach żelaznych aż do wrzenia; pary siarki z retorty przechodzą do obszernej komory murowanej, w której część siarki sublimuje i osiada na ścianach komór w postaci miążkiego proszku - kwiatu siarczanego. Skoro komora dostatecznie się ogrzeje, para siarki zgęszcza się na siarkę ciekłą, którą wylewa się do drewnianych form.

Siarka może występować pod różnymi postaciami. Kryształy siarki spotykane w przyrodzie należą do układu rombowego - stąd nazwa siarki rombowej. Jest ona koloru żółtego, w wodzie nierozpuszczalna, topi się w temp. 114° , cięż. wł. 2,06

Drugi rodzaj siarki - pryzmaty - ma /jedno skośną/ - otrzymamy, gdy siarkę rombowa stapiemy w tyglu i pozwalamy jej zwolna stygnąć, póki na powierzchni nie utworzy się skorupa. Skorupę przebijamy w dwu miejscach i pozostałą płynną zawartość wylewamy. Wówczas zauważymy że ścianki tygla pokryte są długimi, żółtymi przezroczystymi jak szkło igłami. Igły te są właśnie kryształami siarki pryzmatycznej. Po upływie kilku godzin igły mętnieją i stają się łamliwe; przez dotknięcie rozpadają się na pył, składający się z kryształów siarki rombowej. Siarka rombowa przeszła w siarkę jedroskośną, a ta z powrotem w rombowa. Ciało, występujące w dwu odmianach stałych, które skutkiem tego może przybierać dwie postacie kryształiczne, nazywa się dwupostaciowym, a samo to zjawisko - bimorfizmem lub dwupostaciowością. Siarka zależnie od temperatury przybierać może albo postać siarki rombowej, albo na postać siarki pryzmatycznej /jednoskośnej/; siarka jest ciałem dwupostaciowym.

Siarka rombowa różni się od pryzmatycznej nie tylko formą kryształów, różni się nieco

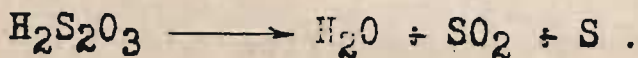
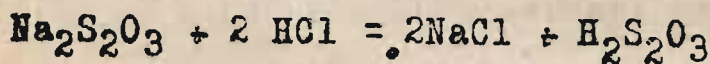
kolorem, na większy ciężar właściwy, niższy punkt topliwości. Zjawiska jakie towarzyszą przejściu siarki od postaci rombowej do pryzmatycznej są analogiczne, które towarzyszą przejściu ciał od jednego stanu skupienia do drugiego.

Niewielką ilość siarki wsypujemy do retorty i ogrzewamy, po pewnym czasie stopi się ona i będzie cieczą ruchliwą barwy blado-żółtej. Przy dalszym ogrzewaniu - gdy temperatura dojdzie do mniej więcej 160° - stopiona siarka przybiera barwę brązowo-żółtą; barwa ta ciemnieje i równocześnie ciecz gęstnieje przy jeszcze dłuższym ogrzewaniu i gdy temperatura dojdzie do 260° mamy maximum zgęstnienia; około tej temperatury możemy uchwycić moment, w którym zgęstnienie siarki ciekłej jest tak duże, że nie będzie jej można wylać z retorty; w tym momencie ciekła siarka ma największe tarcie wewnętrzne i największą lepkość. Ogrzewanie stopionej siarki powyżej 260° prowadzi do zjawisk odwrotnych - tarcie wewnętrzne cząsteczek ciekłej siarki zmniejsza się, lepkość również przez co ciecz staje się ruchliwszą, mniej gę-

ta. W temperaturze 445° ciecz wrze, zamieniając się na parę siarkową koloru pomarańczowego. Pierwsze pary siarki, wydobywające się z retorty, osiadają w postaci kożuszka - kwiatu siarkowego na powierzchni wody w zlewce, podstawionej pod wylotem retorty. Siarkę ciekłą - predestylowaną zbieramy w zlewce z wodą. Po odlaeniu wody przekonać się możemy, że siarka otrzymana w zlewce jest ciałem ciągnącym się, dającym się ugniatać - stąd nazwa dla tego rodzaju siarki - siarka plastyczna. Po kilku dniach ta plastyczna siarka twardnieje i wówczas składa się z siarki rombowej, zmieszanej z dużą ilością innej odmiany siarki. Odmiana ta, którą nazywamy siarką bezkształtną, jest prawie nierozpuszczalną w żadnym rozpuszczalniku i dzięki temu można ją otrzymać przez wymycie mieszaniny siarczką węglową, w którym, jak wiemy, siarka rombowa dobrze się rozpuszcza. Siarka plastyczna nie posiada stałego punktu topnienia /podobnie jak szkło, smoła i t.p./, w miarę podnoszenia się jej temperatury mięknie; jest to nic innego, jak przechłodzona ciecz; wobec szybkiego studzenia nie mogła nastąpić krystalizacja,

staje się to z biegiem czasu.

Wszystkie rodzaje siarki, omawiane powyżej, otrzymaliśmy pośrednio lub bezpośrednio z siarki rombowej t.j. z ciała jednorodnego; wiemy, że ciało jednorodne różni się od swego pierwiastka, występującego w związkach, dlatego też otrzymamy siarkę wolną wprost ze związku siarkowego. W tym celu na tiosiarczan - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, podziałamy kwasem solnym, który wyzwala wolny kwas tiosiarkowy, a ten jako związek nietrwały rozkłada się na H_2O , dwutlenek siarki i siarkę.

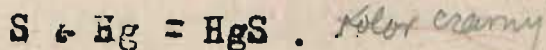


Otrzymujemy tu siarkę w postaci subtelnego proszku jasno-żółtego, zwaną siarką strąconą; w tej siarce znajduje się duża ilość siarki bezkształtnej nierozpuszczalnej w siarczku węgla. Siarkę strąconą nazywamy jeszcze mlekiem siarczanym.

Własności chemiczne siarki. Cząsteczka siarki może się składać z dwóch do ośmiu atomów.

W temperaturach niskich mamy S_8 w wysokich S_2 . Siarka nie jest pierwiastkiem zbyt energicz

nie reagującym, co częściowo tłumaczymy tym, że w temp. normalnej cząsteczka siarki jest duża. W temperaturach wyższych czynność siarki znacznie wzrasta. Siarka może łączyć się z metalami nawet w temperaturze zwykłej. Siarkę drobno sproszkowaną ucieramy w moździerzu z kroplą rtęci, nadmiar siarki oddziałamy za pomocą CS_2 - pozostanie siarczek rtęci.



W temperaturach wyższych siarka daje połączenia z metalami, które analogicznie do bromków, t.j. połączeń bromu z metalami, nazywane siarczkami. Z tlenem tworzy ona dwutlenek a nawet trójtlenek siarkowy. Z wodorem daje siarkowodór. Siarka nieoczyszczona w wielkich ilościach stosuje się do wyrobu dwutlenku siarkowego - SO_2 ; związek ten jest używany do wyrobu kwasu siarkowego, do bielenia piór, słomy i wełny, do odkażania i do wyrobów siarczynów, przeznaczonych do bielenia. Znaczna ilość siarki przerabia się także na CS_2 , proch strzelniczy ogień sztuczny zapalki. Kwiat siarczany używany bywa w winnicach do niszczenia grzybków;

działanie siarki polega tu na powstawaniu śladów kwasu siarkowego pod wpływem tlenu i wilgoci powietrza.

SIARKOWODÓR, H_2S .

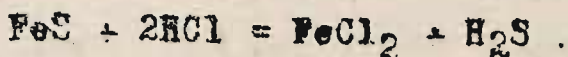
Siarkowodór występuje w niektórych wodach mineralnych, zwanych siarczankami - Busk, Solec, Akwizgran. Powstaje on podczas rozkładu materji zwierzęcych, zawierających siarkę - t.j. ciał białkowych. Część siarki podczas gnicia białka przechodzi w H_2S ; nieprzyjemny zapach zgniłych jaj pochodzi częściowo od siarkowodoru.

Siarkowodór możemy otrzymać bezpośrednio z wodoru i siarki. Synteza ta wskazuje, że H_2S faktycznie składa się z wodoru i siarki. Wodór otrzymamy w Kippie przepuszczamy ponad roztopioną siarką; z rurki wylotowej przyrządu wychodzi mieszanina gazów, w której obecność H_2S wykrywamy za pomocą papierka zwilżonego octanem ołowiu. Biały papierek pod wpływem siarkowodoru szybko czernieje; octan ołowiu przechodzi w czarny siarczek ołowiu. Bezpośrednia synteza siarkowodoru niema praktycznego znaczenia.

Siarczki metaliczne t.j. sole siarkowodoru

pod działaniem kwasów wydzielają siarkowodor.
Wynik tego sposobu zależy w znacznym stopniu
od ciał wyjściowych.

Używamy pospolicie siarczku żelazowego i kwa-
su solnego:



Przy tym sposobie posługujemy się zwykle przy-
rządem Kippa, w środkowej kuli którego umieszczamy FeS.

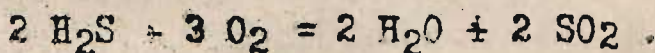
Własności fizyczne H_2S . Siarkowodor jest ga-
zem bezbarwnym, o charakterystycznym nieślimym
zapachu: gęstość jego równa się 1,1906, temp.
krytyczna $100,4^\circ$, ciśnienie kryt. 89,35 atmosfer
temp. wrzenia ciekłego siarkowodoru wynosi
 $-60,4^\circ$, temp. topnienia $-82,9^\circ$, 1 objętość wody
w $t^\circ = 0^\circ$ rozpuszcza 4,37 objętości H_2S . Wodny
roztwór siarkowodoru nazywamy wodą siarkowodorową.
 H_2S rozpuszczając się w H_2O nie tworzy z nią
żadnego połączenia, można go całkowicie odpędzić
z wody za pomocą gotowania roztworu. Jest on bar-
dzo trujący: dla zwierząt kłujących szkodliwą jest
obecność 1 części H_2S w 200 cz. powietrza. dla

ptaków 1 cz. H_2S w 1500 cz. powietrza. Gdy przez czas dłuższy oddychać powietrzem zanieczyszczonym siarkowodorem, to wreszcie przestajemy odczuwać go powonieniem, powonienie zmęczyło się, jednak jest on w dalszym ciągu szkodliwy dla zdrowia.

Własności chemiczne H_2S . Mówiliśmy, że wodór przechodząc nad stopioną siarką daje siarkowodór. Synteza ta jest tylko wtedy możliwa, gdy temperatura nie przekroczy 300° . Powyżej tej temperatury siarkowodór zaczyna dysocjować.

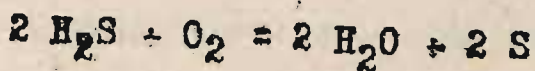


W powietrzu siarkowodór spala się: produkt palenia będzie jakiś kwas, gdyż barwi on niebieski papier lakmusowy na czerwono.



Gdy w płomieniu siarkowodorowym umieścimy płytkę porcelanową, to pokrywa się ona siarką. Tłumaczymy to tak: temperatura płomienia jest znacznie wyższa od 300° , wskutek tego gaz dysocjuje we wnętrzu stożka płomienistego, zanim jeszcze zetknie się z tlenem. siarka więc pokrywa

zimną płytkę. Spalając siarkowódór w niedostatecznej ilości powietrza, zauważymy jeszcze inne zjawisko. Ta część siarkowodoru t.j. wódór, która łatwiej łączy się z tlenem - spali się - druga część - siarka, pozostanie niespalona i osiadzie na ściankach naczynia, w którym spalanie prowadzimy:



Woda siarkowodorowa świeżo przyrządzona, ewentualnie przechowywana w naczyniu ze szkła ciemnego i szczelnie zapełniająca naczynie, jest zupełnie klarowna; gdy przy przechowywaniu tej wody nie zachowamy wspomnianych warunków, to zacznie ona po pewnym czasie mętnieć, zacznie się powoli utleniać na wodę i siarkę. Utlenianie zachodzi tutaj kosztem tlenu rozpuszczonego w wodzie, a nie kosztem tlenu wody.

Siarkowódór, jak widzimy, łatwo oddaje swój wódór, - jest więc środkiem redukującym. Woda bromowa z siarkowodorem daje bromowódór.

Siarkowódór wykazuje charakter kwasowy - jest kwasem dwuzasadowym w wodnych roztworach słabo zdysocjowanym. Dysocjacja H_2S może iść w kierunku

ku rozpadu na jony H_2S i S^{2-} lub też na H i HS^- . Sole tego kwasu - siarczki mogą być obojętne i kwaśne, np. Na_2S - obojętny siarczek sodowy, $NaHS$ - kwaśny siarczek sodowy albo wodorosiarczki sodowy.

Siarkowódór w chemii analitycznej odgrywa olbrzymią rolę, gdyż wytworzone za pomocą niego siarczki można oddzielić od siebie - wyosobnić - przez umiejętne traktowanie ich odpowiednimi rozpuszczalnikami. Siarczki pod względem rozpuszczalności możemy podzielić na cztery grupy: 1. rozpuszczalna w wodzie / K_2S , Na_2S / lub pod wpływem wody przechodząca w związki w wodzie rozpuszczalne / CaS , BaS , SrS /; 2. rozpuszczalna w słabym kwasie solnym / FeS , ZnS i MnS /; 3. rozpuszczalna w stężonym HCl /siarczki antymonu, cyny, ołowiu, niklu, kobaltu i kadmu/; 4. nierozpuszczalne w stężonym HCl . Gdy dodamy do tego, że niektóre siarczki mają swoiste jaskrawe zabarwienie - CdS - żółty, Sb_2S_3 - czerwony. ZnS - biały i t.p. - to już obecnie widocznym dla nas będzie znaczenie siarkowodoru w chemii analitycznej. Metoda siarkowodorowa w tym dziale chemii jest jedną z metod naczelnych.

Roztwór siarczku sodowego gotowany ze sproszkowaną siarką przechodzi w wielosiarczek, którego pod działaniem stęż. kw. siarkowego wywalamy - H_2S_5 - materiał bardzo nietrwały pod wpływem wody, rozkładający się na H_2S i S .

Tlenowe połączenia siarki.

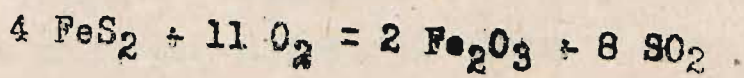
Ze znanych tlenowych połączeń siarki omówimy dwa najważniejsze: dwutlenek siarki - SO_2 i trójtlenek siarki - SO_3 . Pierwszemu z tych tlenków odpowiada kwas siarkowy - H_2SO_3 i dlatego tlenek ten nazywany jeszcze bezwodnikiem kwasu siarkowego; trójtlenkowi odpowiada kw. siarkowy - H_2SO_4 - stąd nazwa tlenku - bezwodnik kw. siarkowego. W pierwszym kwasie i tlenku siarka jest czterowartościowa, w drugim - sześciu.

Dwutlenek siarki, SO_2 .

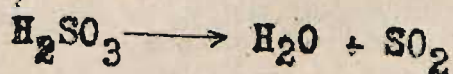
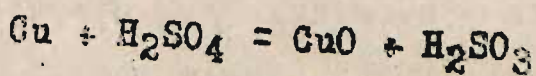
Dwutlenek siarki występuje w mniejszym lub większym stopniu jako stała domieszka powietrza.

Otrzymać go można przez spalanie siarki, ale ten sposób ma ograniczone zastosowanie, jest bardzo drogi. Dziś olbrzymie ilości tego związku

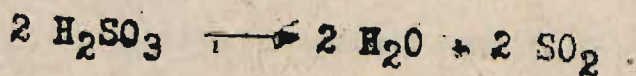
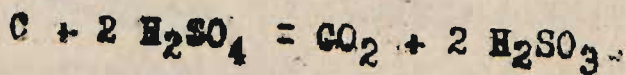
otrzymujemy przez prażenie rud, zawierających siarczki metaliczne. Z jednej strony otrzymujemy SO_2 z drugiej tlenek metalu, mający zastosowanie w metalurgji. Najczęściej stosowaną rudą są piryty - FeS_2 :



Dobry piryt ogrzany do temperatury zapłonie-
nia spala się już sam. Laboratoryjny sposób
otrzymania SO_2 polega na redukcji stężonego kw.
siarkowego zapomocą miedzi. Kwas siarkowy utle-
nia miedź na tlenek a sam oddawszy miedzi atom
tlenu przechodzi w kwas siarkawy, który rozkła-
da się na wodę i SO_2 :



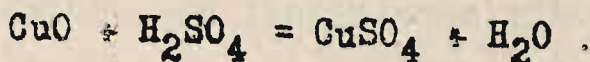
Miedź możemy zastąpić innemi ciałami, które
redukuja H_2SO_4 , np. węglem:



Reakcja ta w temperaturach wyższych przebie-

ga szyboiej, w niższych powoli.

Reakcja między miedzią i H_2SO_4 nie kończy się na otrzymaniu CuO ; tlenek miedzi reaguje z drugą cząsteczką kwasu:



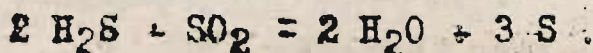
Własności fizyczne bezwodnika siarkawego.

SO_2 jest gazem o przenikliwym charakterystycznym zapachu, bezbarwnym o gęstości w 0° i 760 mm. 2,2638; temp krytyczna 157° , ciśnienie kryt. 78,25 atm., temp. wrzenia -8° , temp. topnienia -76° ; objętość H_2O w 0° rozpuszcza 79,79 obj. SO_2 . Ten łatwo się skrapla w mieszaninie chłodzącej z lodu i soli kuchennej.

Własności chemiczne SO_2 . Dwutlenek siarkowy należy do związków trwałych, rozpada się dopiero w temperaturach bardzo wysokich. Palenia nie podtrzymuje - świeczka zapalona wsunięta do cylindra z SO_2 momentalnie gaśnie. W niektórych jednak wypadkach można osiągnąć wrażenie jak gdyby SO_2 palenie podtrzymywał. Zapalona wstążka magnezowa pali się w dalszym ciągu w atmosferze dwutlenku siarki, przyozem powstaje MgO i siarka. Otóż niektóre substancje w odpowiednich wa-

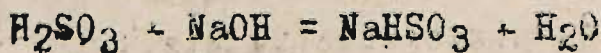
runkach mogą odebrać tlen od SO_2 . Warunki te muszą być takie, by wywołały rozkład SO_2 na S i O_2 . W naszym przykładzie rozkład wywołana została wysoką temperaturą rozżarzonego magnezu.

Do dużej kolby napełnionej SO_2 wpuszczamy H_2S . Na ściankach naczynia powstaje żółty nalot siarki. Siarkowódz utlenia się przez SO_2 /czyli SO_2 redukuje się przez H_2S /; reakcja odbywa się według równania:

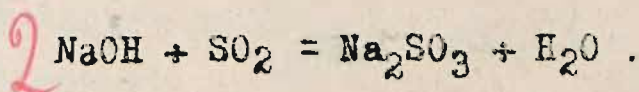


Reakcja ostatecznie ma znaczenie nie tylko teoretyczne, ma ona duże znaczenie geologiczne. Siarkowódz wydobywający się z głębi ziemi na powierzchnię przez kraterę wulkanów spala się na H_2O i SO_2 ; nowe ilości siarkowodoru reagują z SO_2 , następuje wydzielenie wolnej siarki.

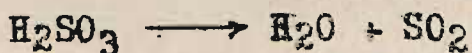
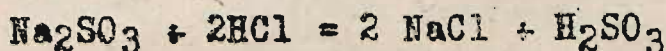
Wodny roztwór SO_2 przewodzi prąd elektryczny, a więc jest odpowiednio zjonizowany, ma odczyn kwaśny, możemy go zobojętnić zasadami - jest kwasem wzoru H_2SO_3 , zwanym kw. siarkawym.



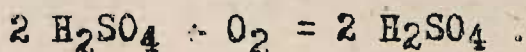
Kwas siarkawy daje sole kwaśne lub obojętne, zwane siarczynami. Są to materiały dosyć trwałe, można je otrzymać z roztworów przez odpędzenie wody. Siarczyn sodowy możemy otrzy-



Od siarczynów łatwo możemy z powrotem przejść do kwasu siarkawego lub też do bezwodnika tego kwasu.



Roztwór SO_2 w H_2O czyli roztwór kwasu siarkawego pod wpływem tlenu powietrza utlenia się na kwas siarkowy:



Kwas siarkawy utleniać się może nie tylko kosztem tlenu powietrza, może on się utleniać kosztem tlenu związanego, jest więc on środkiem redukującym.

Kwas chromowy pod wpływem H_2SO_3 redukuje

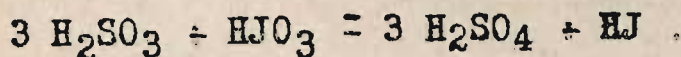
się i przechodzi w siarczan chromowy:



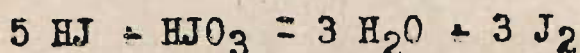
żółtopomarańczowe zabarwienie $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ przechodzi w zielone. Rozcieńczony fioletowy roztwór nadmanganianu odbarwia się pod wpływem $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



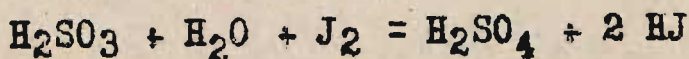
Działanie kwasu siarkawego na kwas jodowy wyrazimy za pomocą równań:



wobec nadmiaru kwasu jodowego:



a ponieważ reakcja przebiega w roztworze wodnym i przy nadmiarze H_2SO_3 , więc:



Jodowódór reagować może znów z kwasem jodowym i t. d., kiedyż w takim razie zakończy się reakcja? Reakcja zakończy się wydzieleniem wolnego jodu wtedy gdy już w roztworze nie będzie H_2SO_3 . Przez tej reakcji możemy wykazać

wpływ różnych czynników na szybkość reakcji.

Do cylindra ze stęż. roztworem HJO_3 wlewamy roztworu krochmalu i stęż. roztw. H_2SO_3 . Zabarwienie granatowe występuje natychmiast - reakcja następuje bardzo szybko.

Przy użyciu roztworów rozcieńczonych zabarwienie następuje po dłuższej chwili - reakcja przebiega powoli.

Przy użyciu roztworów rozcieńczonych z dodatkiem HCl , jako katalizatora, reakcja przebiega szybciej niż w wypadku drugim.

Gdy zaś użyjemy roztworów rozcieńczonych, ale ogrzanych, to reakcja znów przebiega szybciej.

Wilgotny dwutlenek siarki ma własności bielące. Materiał wybielony, wystawiony na wpływ powietrza, powraca niekiedy do swej pierwotnej barwy.

TRÓJTLENEK SIARKI, SO_3 .

Wytwarzanie trójtlenku siarki w większych ilościach nie jest rzeczą prostą. Dwutlenek siarkowy nawet w temperaturach wyższych łączy się z tlenem powoli.