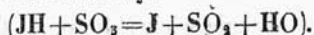


spoczynku, ogrzewa się go w retorcie z braunstejnem. Jod oddzielony ulatuje w parę, która się w odbieralniku zagęszcza. Używając kwasu siarczanego w nadmiarze, dodawanie braunstejnu jest zbyteczne; ponieważ jodowodor z jodku sodium wywiązany, rozkłada się z częścią kwasorodu kw. siarczanego, i razem z parą jodu wydaje kw. siarkowy:



Najłatwiej oddziela się jod, prowadząc strumień chloru przez roztwór jodku potassium lub sodium ( $\text{JK} + \text{Cl} = \text{ClK} + \text{J}$ ). (k. 74). W tém postępowaniu potrzeba uważać, ażeby chlor nie był użyty w ilości niedostatecznej lub w nadmiarze; ponieważ w pierwszym przypadku, jodek nierozłożony nie tylko jodu nie wydaje, ale nadto część oddzielonego rozpuszcza; w drugim, tworzy się chlorek jodu, który jest lotny i w ciągu operacji ginie.

### Siarka, selen i tellur.

**113. Siarka** znajduje się w naturze obficie, rodzima i połączona z metalami, mianowicie z żelazem, miedzią, ołowiem, cynkiem i t. d. Rodzima bywa czysta i krystalizowana; jednak najczęściej jest w skale rozrzucona drobnymi cząstkami, albo pomieszana z materiami ziemistemi. Wiele siarki wydobywają u nas około Czarkowa; najbogatsze kopalnie posiada Sycylia, która rocznie 50 milionów kilogramów dostarcza. Około *Girgenti* siarka znajduje się w pięknych kryształach, razem z *celestynem* ( $\text{SO}_3, \text{SrO}$ ).

**114.** Siarka w temp. zwyczajnej jest stała, żółta, c. g. 2,087, mało przezroczysta; przez tarcie nabywa właściwego zapachu i elektryczności ujemnej. Łatwo się

kruszy; w rękę trzymana z trzaskiem pęka; co pochodzi od nie jednostajnego rozszerzania się cząstek. Nie rozpuszcza się w wodzie, bardzo mało w alkoholu i w eterze; więcej w olejach i olejkach; najobficiej w siarczku węgla i w chlorku siarki. W powietrzu ogrzana, zapala się płomieniem błękitnym, wydaje gaz *kw. siarkowy*, przykrego zapachu.

115. Siarka okazuje wiele skłonności do krystalizacyi; nie tylko znajduje się w naturze krystalizowana w oktaedry rombowe; lecz powolnem parowaniem roztworu w siarczku węgla, można otrzymać wielkie i wyraźne kryształy, we wszystkiem do rodzimych podobne. Równie łatwo lecz w innych formach krystalizuje, gdy powoli krzepnie po stopieniu ciepłem  $+111^{\circ}$ . Fenomena jej krystalizacyi można uważać w rurce szklanej, jak od boków naczynia wybiegają igiełki i w części jeszcze ciekłej nowe na nich osiadają. Jeżeli przed zupełnem stężeniem siarki, powłokę na powierzchni skrzepłą przebito i część jeszcze ciekłą odlano: kryształki utworzone zostaną odkryte i mogą być uważane. Postać ich różni się od naturalnych; są słupami rombami ( $98^{\circ}, 82'$ ) z podstawą ukośną; siarka więc jest ciałem *dwukształtnem*. To dążenie do dwukształtności i w tém się objawia, że z roztworu w siarczku węgla obok oktaedrów osiadają kryształki słupowe, które wkrótce przezroczystość tracą, nabywają koloru słomkowego i tém łatwo są od pierwszych odróżniają. Podobna zmiana zachodzi także w kryształach siarki topionej; w końcu bowiem rozdziela się na mnóstwo drobnych oktaedrów, które są podobne do kryształków rodzimych, lecz nie mają przezroczystości. Od téj zmiany zależy kruchość i nieprzezroczystość siarki topionej.

116. Ciepło wiele wpływa na własności siarki. W  $+111^{\circ}$  stopiona, wydaje rozciek żółty, rzadki, przezroczysty, w którym kawałki nie stopione toną; co dowodzi że się rozszerza przechodząc ze stanu stałego w ciekły. Około  $+140^{\circ}$ — $150^{\circ}$ , nabywa koloru ciemniejszego; w  $+190^{\circ}$  gęstnieje, ma odcień pomarańczowy; w  $+260^{\circ}$  jest brunatna i tak gęsta, że z naczynia nie może być wylana. W dalszém ogrzewaniu nabywa pewnego stopnia ciekłości, i wtenczas do wody wlna, pozostaje miękką, brunatną, jak kauczuk sprężystą. W tym stanie, do odzyskania pierwotnych własności potrzebuje długiego czasu; lecz jeżeli ją ogrzano blisko  $+100^{\circ}$ , zamiana odbywa się nagle z wywiązaniem ciepła. Można ten fenomen widocznie okazać, zanurzając siarkę miękką w wodzie, blisko  $+100^{\circ}$  lub do  $+98^{\circ}$  ogrzaną. Ciepło przez siarkę uwolnione w przejściu do stanu zwykłego, może wodę do wrzenia doprowadzić. Siarka więc miękka posiada więcej ciepła gatunkowego, niż w stanie zwyczajnym (*Regnault*).

117. Podnosząc temperaturę do  $+400^{\circ}$ , siarka wrze, ulatuje w parę żółtą c. g. 6,035, zajmuje objętość 500 razy większą niż w stanie stałym i mieszając się z powietrzem zimnem, krzepnie na proszek żółty, *kwiatem siarki* (*Schwefelblumen*, *flus sulphuris*) zwany. Jeszcze więcej jest podzielona w *mléku siarkowém* (*lac sulphuris*. *Schwefelmilch*).

118. Siarkę otrzymują fabrycznie, przez odtopienie od skał w których jest rozsiana i od materji obcych domieszanych. W niektórych miejscach do wyrobienia jéj używają dwusiarku żelaza,  $S_2Fe$ , który przez wypalenie w cylindrach glinianych lub surowcowych, w piecu

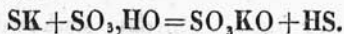
galerowym poziomo leżących, część siarki odstępuje, przechodząc w siarek niższy ( $4S_2Fe = Fe_4S_3 + S_2$ ).

Przy prażeniu rud bogatych w dwusiarek żelaza, zbierają siarkę jako produkt uboczny (na Harzu i w Belgii).

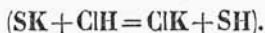
Do oczyszczania siarki i wyrobienia kwiatu siarkowego, służy aparat fig. 45. *A* jest obszerna izba murowana, kanałem *a* połączona z kotłem surowcowym, przez ognisko *b* ogrzewanym; do niego należy komin *c*. Otworem *d* ładują siarkę, ogrzewając ją tak mocno że ulatuje w parę, która stykając się z powietrzem zimnem i z ścianami izby, krzepnie na proszek delikatny, krystaliczny. Para siarki zagęszczając się ogrzewa powietrze; po jakimś więc czasie kwiat siarkowy w izbie zebrany topnieje, i para siarki zagęszcza się na rozciek. Zależy przeto od woli fabrykanta, otrzymanie produktu żądanego. Chcąc mieć kwiat siarkowy, robota powinna być wstrzymana po dopędzeniu kilku ładunków; jeżeli siarka ma być w stanie stałym, można dłużej destylacją przeciągnąć, dopóki izba *A* nie będzie tyle ogrzana, że para zagęszcza się na rozciek. Do upuszczenia siarki ciekłej służy otwór *f*, powyżej dna izby leżący, zamknięty zatyczką długim trzonkiem żelaznym opatrzoną. Popychając ją wewnątrz izby, siarka wypływa rynienką *h*, pod którą węgle rozżarzone zapobiegają skrzepnięciu, i w formach drewnianych wewnątrz nieco zwilgoconych nabywa postaci pretów, w jakich zwykle znajduje się w handlu (*Stangenschwefel*).

**119 Mięko siarkowe** oddziela się działaniem kwasów, na roztwory zawierające wyższe związki siarki z metalami alkaliów. Gdy kw. siarczany działa np.

na siarek potassium, atom metalu w nim zawarty, zamienia się na zasadę kosztem wody, uwalnia 1 eq. wodoru, który z 1 at. siarki ze związku wychodzącej, wydaje 1 at. siarkowodoru (SH). Jeżeli więc na 1 at. metalu znajduje się w związku tylko 1 at. siarki, całą jej ilość siarkowodor unosi:



Taki sam wypadek daje kwas solny (chlorowodor); ponieważ chlor łączy się z potassium, siarka od niego uwolniona przechodzi do wodoru:

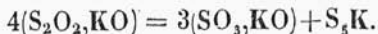


Żeby więc otrzymać mléko siarkowe, potrzeba użyć związków, które na 1 at. metalu kilka atomów siarki zawierają. Takie związki wyższe otrzymujemy: przez; stopienie siarki z materiami alkalicznymi (potaż, soda, lub ich węglany niekiedy wapno); albo rozpuszczając siarkę w ługach alkaliów gryzących. W obu razach siarka jednakowo na alkalia działa; z potażem np. wydaje siarek potassium i sól kwasorodową, podobnie jak ciała haloidowe tworzą chloran i chlorek, jodan i jodek i t. d. Lecz skład kwasu który się wyrabia, zależy od temperatury. Topiąc siarkę z węglanem potażu, działanie następuje w  $+108^\circ$ , kończy się w  $180^\circ$ ; węglan sody potrzebuje  $+275^\circ$ ; w materii otrzymanej znajdujemy siarek potassium i podsiarkon potażu

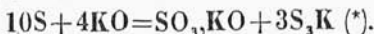


Jeżeli temperatura dochodzi czerwoności, produkt otrzymany (hepar sulphuris. Schwefelleber), ma kolor wątrobowy; nie zawiera podsiarkonu lecz siarczan, ponieważ w tym stopniu ciepła, podsiarkon potażu ist-

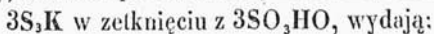
nić nie może, lecz się rozkłada na siarczan i pięćsiarek:



Działanie siarki na alkalia w temperaturze czerwoności, wystawia wzór:



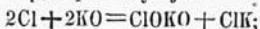
Gdy na roztwór takiej wątroby siarkowej działają kwasy, siarczan potażu żadnej niedoznaje zmiany; lecz



które się oddzielają w postaci mléka siarkowego.

120. Roztwór wątroby siarkowej, w niskiej temperaturze wyrobionej i roztwór siarki w ługu alkalicznym, w zetknięciu z kwasami doznaje zawiakławszego rozkładu, ponieważ związek kwasorodowy,  $(\text{S}_2\text{O}_2, \text{KO})$  który się w nich znajduje, ma właściwe sobie zachowanie. Kwas podsiarkowy, sil-

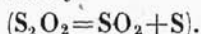
(\*) Kwas siarczany tworzy się kosztem materji alkalicznej; siarka bowiem, jako ciało pojedyncze, niewchodzi w związek z ciałem złożoném jakim jest potaż, lecz się łączy z jego radikalem, potassjum; kwasoród przeto oddalony, w chwili wywiązywania znajdując obecną siarkę, wydaje z nią kwas, dla zobojętnienia materji alkalicznej. Ponieważ kwas siarczany zawiera 3 at. kwasorodu i 1 at. siarki, na każdy więc atom siarczanu, utworzy się 3 at. siarku. Dla téj saméj przyczyny, roztwory siarki w alkaliach, na 1 at. podsiarkonu zawierają 2 at. siarku. W ogóle, na 1 atom utworzonej soli kwasorodnej, znajdujemy tyle atomów związku siarkowego, ile jest atomów kwasorodu w atomie tworzącego się kwasu kwasorodnego. Taki sam jest wypadek działania haloidów na ługi alkaliczne. Chlor w początku wydaje:



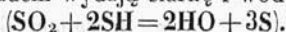
ostatecznie tworzy się:  $6\text{ClK} + 6\text{KO} = \text{ClO}_3, \text{KO} + 5\text{ClK}.$

(Obacz kwasy chloru).

niejszym kwasem od zasady oddzielony, rozkłada się na kw. siarkowy i siarkę:

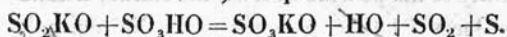


Kwas siarkowy i siarkowodor z  $S_2K$  wywiązany, wzajemnym rozkładem wydają siarkę i wodę:

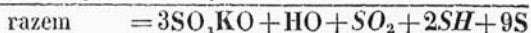
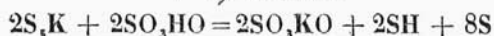


Uważając przeto oddzielnie, rozkład siarku i podsiarkonu działanie kwasów wystawiać będzie wzór:

a) na podsiarkon



b) na siarek



a zatem oddzieli się 12S

Według tego wzoru, cała ilość siarki (12 at.) w ługu rozpuszczonej, powinna się oddzielić w postaci mléka siarkowego; zwykle jednak strata wynosi około  $\frac{1}{6}$ , z powodu zbyt nagłego biegu działania.

Siarka ma wielorakie zastosowania.

**121. Selen**, Se, własnościami chemicznymi wiele zbliża się do siarki; w massie jest prawie czarny, blasku wpółmetalicznego; w cienkich warstewkach czerwony, nieco przezroczysty; łatwo daje się zetrzeć na proch czerwony; ma rozłam muszlowy, bez śladów krystalizacyi. C. g. = 4, 3. Topi się około  $+100^\circ$ ; po ostygnięciu zostaje przez czas niejaki miękkim, daje się urabiać w palcach i na długie nitki wyciągnąć; w ogniu bliskim czerwoności wrze i wydaje parę żółtą, która podobnie jak siarka, w powietrzu zimném krzepnie na proszek czerwony. Selen jest nierozpuszczalny w wo-

dzie, w alkoholu i w eterze; rozpuszcza się w oleja eh. Z alkaliami gotowany wydaje selenki rozpuszczalne. Rozpuszcza się w kwasie siarczanym; wydaje roztwór zielony, w którym blaszka srebrna czernieje i najmniejszą ilość selenu odkrywa; woda strąca go wproszku czerwonym. W powietrzu selen zapala się płomieniem błękitnym, wydaje kwas selenowy i związek lotny, nie-dobrze znany, właściwego zapachu rzodkwi. Do kwasorodu mniejsze ma powinowactwo niż siarka; trudniej się z nim łączy i łatwiej go opuszcza. Na tém polegają sposoby jego otrzymania.

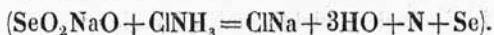
**122.** Selen jest dosyć rzadki w naturze. *Berzeliusz* odkrył go 1817 roku, w osadzie izby ołowianej fabryki kwasu siarczanego Gripsholm; później około *Tilkerode* na Harzu, znaleziono selenek ołowiu, do siarku ołowiu (*Bleiglanz*) podobny i z nim równokształtny. Do otrzymania go z selenków naturalnych, *Wöhler* podał sposób następujący. Rudę sproszkowaną, oczyszcza kwasem solnym od węglanów; pozostałość miesza z równą ilością kamienia winnego zwęglonego, i pod warstwą węgla grubo - tłuczonego, w tyglu przykrytym przez godzinę lekko żarzy. Masę wypaloną, zawierającą selenek potassium, prędko proszkuje, myje na filtrze wodą z powietrza ogołoconą. Roztwór przechodzący czerwony, wystawia na powietrze, które ukwasorodnia potassium, i przez to selen ze związku uwalnia.

Przy destylacji niektórych gatunków pirytu, otrzymując siarkę selen zawierającą. Można z niej selen oddzielać, przez ogrzanie z braunstejnem, który opuszczając O, siarkę zamienia na kw. siarkowy; selen ulatuje w stanie pary.



Wystawiając na działanie powietrza, słaby roztwór siarki selenowej w potażu gryzącym: siarek potassium ukwasorodnia się kosztem powietrza na podsiarkon potażu; z selenku zaś potassium, metall zamienia się na potaż, gdy selen trudniej ukwasorodnialny, zwolna osiada na powierzchni rozcieku, w formie ciemnej wegetacyi, z drobnych łuszek złożonej.

Na koniec otrzymują selen przez ogrzanie selenionu sody z salmiakiem.



**123. Tellur, Te**, ma blask i kolor srebra; tkankę krystaliczną; łatwo ścina się z igiełki i romboedry; jest kruchy; c. g. 6,64; łatwo topliwy, w mocnym żarzeniu lotny. W powietrzu ogrzany zapala się płomieniem błękitnym, z brzegami zielonemi, przytém zwykle wydaje zapach rzodkwi z powodu zasobu selenu. W kwasie siarczanym rozpuszcza się bez ukwasorodnienia, wydaje roztwór purpurowy. Łatwo się ukwasorodnia kwasem saletrzanym. Z alkaliami ogrzany, tworzy telluron i tellurek.

Tellur jest ciałem bardzo rzadkiem, znajduje się w niektórych rudach Węgier i Siedmiogrodu, połączony z srebrem, złotem, ołowiem, wismutem. Zwykle wyrabiają go z tellurku wismutu, sposobem przez *Wöhlera* podanym do otrzymania selenu.

Z roztworów w kwasie solnym, można go strącić kwasem siarkowym.

**Azot, Fosfor, Arszenik, Antymon.**

**124. Azot, N**, w tej grupie ciał odznacza się nieczynnością i brakiem charakterystycznych własności.