

Tworzy się także, prowadząc wodor węglisty do chlorku antymonowego.

Związki siarki, selenu i telluru, z kwasorodem.

Wszystkie mają własności kwasowe. Żaden nie tworzy się bezpośrednio w temperaturze zwyczajnej; dopiero w wyższych stopniach ciepła wprost otrzymujemy: kwas siarkowy, selenowy i tellurowy, które można przeprowadzić w wyższe stopnie ukwasorodnienia

Kwasy siarki

Siarka wydaje 7 kwasów. Najdawniej były znane:

1. *kwas siarkowy*, SO_2 (ac. sulfureux).
2. *kwas siarczany*, SO_3 (ac. sulfurique).

zawierające po jednym atomie siarki.

Potém odkryto kwasy dwuatomowe (dwu siarkowe):

3. *kwas podsiarczany*, S_2O_3 , czyli dithionny (ac. hyposulfurique).
4. *kwas podsiarkowy*, czyli dithionowy, S_2O_2 (ac. hyposulfureux). Nakoniec:
5. *kwas tritionny*, S_3O_3 .
6. *kwas tetracionny*, S_4O_3 .
7. *kwas pentacionny*, S_5O_3 .

są najnowszymi odkryciami; zawierają po kilka atomów siarki; dla tego nazwano je kwasami *polythionowymi* (wielosiarkowemi).

254. Kwas siarkowy, (Schwefligesäure), ze wszystkich kwasów siarki tworzy się najłatwiej. W temperaturze zwyczajnej jest gazem, c. g. 2,234, mocnego zapachu, który zwykle nazywamy siarkowym, ponieważ go wy-

daje siarka zapalona; silnie drażni płuca i wzbudza kaszel; w małej ilości z powietrzem pomieszany, jest do oddychania nieszkodliwy. Nie pali się i nie utrzymuje kombusty; dla tego rzucając siarkę do kominów, w których się sadze palą, ogień wkrótce gaśnie; ponieważ tworzący się kwas siarkowy, zabiera kwasoród z powietrza. Czerwieni lakmus i wkrótce go bieli. Do -20° oziębiony pod zwykłym ciśnieniem, zagęszcza się na rozciek, c. g. 1,45, który wrze w -10° , i przez to tyle zniża temperaturę, że chlor, cyan i amoniak pod zwykłym ciśnieniem, zamieniają się na rozcieki, przechodząc przez kulkę w rurce barometrycznej wydętą i otoczoną bawełną lub batysem, na który spada kroplami kwas siarkowy bezwodny. Oziębiając tym sposobem kulkę termometru alkoholowego, temperatura zniża się w próżni do -57° , nawet 68° . Merkurysz w małej miseczce obłany kw. bezwodnym, marznie pod dzwómem maszyny pneumatycznej, gdy parowanie kwasu przyspieszono rozrzedzeniem powietrza.

Pod zwykłą pressją i powyżej -10° , kwas bezwodny łatwo ulatuje; lecz w miseczce platynowej ogrzanej do czerwoności, długi czas pozostaje ciekłym, przybierając stan sferoidalny; wtenczas krople wody dodane natychmiast marzną. Jest to ciekawe doświadczenie, napozór niepojęte, że w naczyniach rozpalonych otrzymujemy ciało, które tylko w niskich temperaturach istnieć może.

Gaz kwasu siarkowego niezupełnie suchy, oziębiony, wydaje kryształy wodnianu, $\text{SO}_2 + 10\text{aq.}$, które się rozkładają powyżej $+4^{\circ}$. Z roztworu stężonego, w temp. 0° osiadają kryształy wodnianu, z wejrzenia do saletry podobne.

Woda w temperaturze zwyczajnej, rozpuszcza przeszło 40 objętości gazu; wydaje roztwor c. g. 1,04, który posiada wszystkie własności gazu, wyjąwszy stan skupienia. Kwas siarkowy ciekły, zamknięty w rurce z wodą, w $+12^{\circ}$ może być z nią kłócony, i tylko bardzo małą ilość ($\frac{1}{2}$ pc.) jój zabiera.*

255. Kwas siarkowy suchy, nie zmienia się w zetknięciu z kwasorodem, chlorem, bromem, jodem; lecz w obecności wody, ich działaniem przechodzi w kwas siarczany. $\text{SO}_2 + \text{Cl} + \text{HO} = \text{SO}_3 + \text{ClH}$. Z powodu tego powinowactwa do kwasorodu, zabiera go kwasowi selenowemu, jodnemu, oddziela z nich selen i jod; z roztworu soli złota, srebra i merkuryusza, strąca metalle, zamieniając się ich kosztem na kwas siarczany.— Sole drugie miedzi i żelaza, zamienia na pierwsze; kwas chromny redukuje i wydaje siarczan chromu ($2\text{CrO}_3 + 3\text{SO}_2 = 3\text{SO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$).— Siarkowodor i kw. siarkowy niedziałają na siebie gdy są suche; w obecności wody rozkładają się z oddzieleniem siarki. Z superoxydem ołowiu brunatnym (PbO_2), kwas siarkowy zamienia się na siarczan ołowiu ($\text{SO}_2 + \text{PbO}_2 = \text{SO}_3, \text{PbO}$). Podobnie działa superoxyd manganu; dlatego oba służą, do oddzielenia kwasu siarkowego od innych gazów.

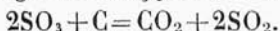
256. Kwas siarkowy tworzy się w wielu okolicznościach, gdy siarka i kwasoród są w bezpośredniem zetknięciu.

Do użycia w przemyśle, otrzymują go paląc siarkę w powietrzu. Tworzy się także, przy prażeniu piritów i innych rud, zawierających siarkę w związku z metal-

lami. W laboratoryach wywiązują kw. siarkowy, z mieszaniny 4 cz. siarki i 5 cz. braunsteinu, ogrzanęj w naczyniach szklanych lub kamiennych ($\text{MnO}_3 + 2\text{S} = \text{MnS} + \text{SO}_2$); albo przez redukcją kwasu siarczanego ciałami palnymi, które zabierają mu $\frac{1}{3}$ kwasorodu. Gdy ciało palne użyte tworzy zasadę, połowa kwasu siarczanego przechodzi w kwas siarkowy; druga wchodzi w związek z zasadą. Ogrzewając np. miedź z kwasem siarczanym, tworzy się siarczan miedzi i kwas siarkowy:



Przeciwnie węgiel, siarka, fosfor, i t. d. całą ilość kwasu siarczanego zamieniają na kw. siarkowy.



Jeżeli obecność kwasu węglanego nie jest szkodliwa, np. przy robieniu roztworów kwasu siarkowego, albo jego związków: najdogodniej jest otrzymywać kwas siarkowy, przez ogrzewanie kwasu siarczanego z węglem; ponieważ operacja może być prowadzoną do suchości mieszaniny, bez uszkodzenia retorty i przejścia materji ogrzewanych.

Wyrabiając kwas siarkowy bezwodny, potrzeba kwas siarczany rozłożyć, działaniem miedzi lub merkuryszu; gaz wywiązany prowadzić do naczyń oziębionych, mieszaniną 1 cz. soli kuchennej z 2 cz. śniegu lub tłuczonego lodu, albo lepiej lodu i chlorku calcium. Zachowują go w rurkach zatopionych. W tym celu rurkę fig. 87 wyciąga się w połowie, tak że część górna *a*, tworzy lejek, część u dołu zamknięta *b*, służy za rezerwoar do przyjęcia kwasu. Kropla kwasu, która przejdzie do *b*, ulatując wypędza powietrze; jeżeli więc

tę część rurki *b*, zanurzymy w mieszaninie oziębiającej: para kwasu siarkowego zagęszcza się i w rurkę kwas ciekły wchodzi. Po napełnieniu do $\frac{3}{4}$, część górną odtapia się zapomocą letrozu.

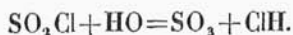
257. Kwas siarkowy w stanie gazu, używa się przeciw słabościom chronicznym skóry; do siarkowania wełny, jedwabiu i słomy, którym udziela właściwego połysku. Chlor silnie działa na te materye, zostawia im brudny odcień żółtawy. Kwasem siarkowym niszczą plamy od owoców czerwonych, trzymając bieliznę zwilgotną, nad kawałkiem siarki zapalonej. Dla oddalenia farbnika zmienionego, potrzeba bieliznę starannie wyprać; ponieważ bez téj ostrożności, plamy niekiedy wracają. W działaniu na kolory roślinne, kwas siarkowy łączy się w farbnikiem i wydaje z nim związek bezfarbny; albo zabiera mu kwasoród i zamienia na materyą bezkolorową. Róża wybielona, odzyskuje kolor po zanurzeniu w słabym kwasie siarczanym; fiołki wybielone, w roztworze alkalicznym nabywają koloru zielonego, który pochodzi od działania alkali na kolor błękitny powrócony.

Kwas siarkowy małe ma powinowactwo do zasad. Sole alkaliów łatwo się rozpuszczają, inne są nierozpuszczalne. Silne kwasy wyłączają z nich kwas siarkowy, który łatwo daje się poznać zapachem i działaniem na lakmus. Z węglanów, wypędza kwas węglany.

258. Kwas siarkowy i chlor zupełnie suche, nie działają na siebie w świetle rozproszonem; lecz się obadwa łączą, gdy są wprost wystawione na promie-

nie słońca; wydają kwas *chlоро-siarczany*, ciekły, bez-farbny, z zapachem nadzwyczaj mocnym, duszącym, bardzo ruchawy, który po odpędzeniu nad merkuryuszem, dla zabrania chloru domieszanego, ma c. g. 1,66; wrze w $+ 77^{\circ}$, wydaje parę c. g. 4,66.

Skład ma: SO_2Cl , ponieważ tworzy się ze związku równych objętości obu gazów. Można go uważać za kwas siarczany, w którym atom kwasorodu jest zastąpiony chlorem. Z wodą rozkłada się na kwas siarczany i solny:



259. Skład kwasu siarkowego można oznaczyć drogą syntetyczną. Paląc siarkę na miseczce, za pomocą dróta wprowadzonej do balonu (fig. 88) napełnionego kwasorodem, tworzy się kwas siarkowy bez zmiany objętości. Z tego doświadczenia widzimy: że w 1 ob. kwasu siarkowego, znajduje się 1 ob. kwasorodu. Jeżeli więc,

od ciężkości gat. kwasu siarkowego $= 2,234$

odeciagniemy c. g. kwasorodu $= 1,106$

pozostaje na siarkę: $= 1,128$,

liczba wyrażająca $\frac{1}{6}$ objętości pary siarki. A zatem, 1 ob. kwasu siarkowego, powstaje z 1 ob. kwasorodu, $\frac{1}{6}$ ob. pary siarki. Obliczając ten skład na $\frac{1}{3}$ objętości, która wyraża equivalent siarki w stanie gazu: widocznie 2 ob. kwasu siarkowego, powstają z 2 ob. kwasorodu i $\frac{1}{3}$ ob. pary siarki. 1 eq. kwasu siarkowego, odpowiada 2 ob.; składa się z 1 eq. siarki i 2 eq. kwasorodu.

Z tych danych, można obliczyć skład procentowy:

siarki . . . 50,00

kwasorodu 50,00

100,00

Equivalent = 200 siarki + 200 kwasorodu = 400.

Kwas Siarczany (Schwefelsaure) jest najważniejszym stopniem ukwasorodnienia siarki. W stanie odosobnionym z domieszaniami kw. solnego, znajduje się w niektórych wodach pochodzenia wulkanicznego (*); w związku z zasadami, mianowicie z wapnem i barytą, jest obfity w naturze. Sposobami fabrycznymi wyrabiają:

Kwas siarczany saski, czyli nordhauseński, dymiący,

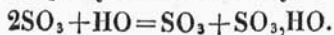
Kwas angielski, niedymiący.

260. **Kwas nordhauzeński**, pochodzi z destylacji siarczanu żelaza, w retortach kamiennych. Wyrabiają go w Czechach, gdzie do téj fabrykacji są obfite materiały. Bieg processu można okazać na małą skalę: destylując siarczan żelaza w retortce, nad lampą spirytusową z podwójnym ciągiem. Jeżeli użyto koperwasu (SO_3, FeO), naprzód odchodzi kwas siarkowy, następnie para zagęszczająca się na rozciek dymiący; w retortce zostaje materya czerwono-brunatna (caput mortuum Colcothar vitrioli) z kwasorodnikiem żelaza (Fe_2O_3) złożona. Koperwas użyty zawiera żelazo w stanie kwasorodku (FeO); wyższe więc ukwasoro-

(*) W źródle *Rio vinagre* czyli *Posambios*, które wypływa z wulkanu Purace. Źródło *Paramo de Ruiz*, w Nowej Grenadzie, z wysokości 3800 metrów wypływające, w 100,000 cz. wody zawiera: 0,255 kwasu siarczanego i 0,033 kw. solnego.

dnienie nastąpiło w czasie destylacji, kosztem kwasu siarczanego; dla téj przyczyny, część jego zamienia się na kwas siarkowy. Wzór chemiczny: $2\text{FeO}, \text{SO}_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3 + \text{SO}_2$ okazuje, że tylko połowa kwasu siarczanego, bez zmiany do odbieralnika przechodzi; reszta się rozkłada. Unika się téj straty, gdy zamiana 2FeO na Fe_2O_3 następuje jakimkolwiek innym sposobem; prażąc np. koperwas w przystępie powietrza, albo używając materyałów zawierających gotowy siarczan 2gi żelaza, np. ługi zostające od krystalizacyi koperwasu; osady w czasie ich parowania osiadające i t. d. Materyały te, po wysuszeniu dla oddalenia wody, lekko wypalone, przechodzą do destylacyi w naczyniach kamiennych, które są umieszczone w piecach galerowych. Ponieważ Fe_2O_3 jest zasadą słabszą od FeO i łatwo kwas uwalnia; działanie więc odbywa się prędzej i z większą oszczędnością.

261. Kwas Nordhauzeński zwykle ma kolor ciemno-brunatny, c. g. 1,9, jest nadzwyczaj gryzący; biorąc w przecięciu, zawiera 10% wody. Koncentracya jego widocznie zależy, od stanu wysuszenia materyałów do destylacyi użytych. Głównie powstaje z *dwusiarczanu wody* ($2\text{SO}_3 + \text{HO}$); obok niego może zawierać siarczan wody obojętny (SO_3, HO) albo kwas siarczany bezwodny (SO_3), od którego nabywa własności wydawania gęstych dymów w powietrzu. Do 0° oziębiony, osadza dobrze wykształcone kryształy dwusiarczanu wody, które w ogrzaniu rozkładają się, na kwas bezwodny i kwas z jednym atomem wody:



262. Ogrzewając kwas nordhauseński w retorcie, kąpielą piaskową od $+137^{\circ}$ — 150° , odchodzi kwas bezwodny, który krzepnie na mnóstwo drobnych kryształków bezkolorowych, gdy temperatura odbieralnika jest od $+18^{\circ}$ niższa; w retorcie zostaje kwas niedymiący SO_3, HO . Według *Baresvilla*, można kwas bezwodny otrzymać, destylując kwas siarczany stężony, z kw. fosforycznym bezwodnym.

Kwas siarczany bezwodny, ma postać azbestu; topi się w $+25^{\circ}$, nieco wyżej wrze i wydaje parę bezkolorową, c. g. 2,7694, w powietrzu mocno dymiącą. Wapno lub baryta w niej ogrzane, żarzą się i na siarczany zamieniają. Kwas bezwodny skrzepły i w stanie pary, nie działa na suchy papier lakmusowy; wałkuje się między palcami, nie działając na ciało. Rozpuszcza wiele ciał pojedynczych, (selen, siarkę, tellur, jod); roztwor siarki ma kolor brunatny, zielony lub błękitny. Z $\frac{1}{3}$ siarki zamknięty w rurce szklanej, po kilku dniach zamienia się na kwas siarkowy bezwodny ($2\text{SO}_3 + \text{S} = 3\text{SO}_2$). Z $\frac{1}{10}$ jodu, wydaje połączenie zielone, krystaliczne.

W temperaturze czerwoności rozkłada się, na 2 ob. kwasu siarkowego i 1 ob. kwasorodu.

Kwas siarczany bezwodny, nadzwyczaj chciwie łączy się z wodą; małemi ilościami na nią rzucony, syczy jak rozpalone żelazo. Mięszając większe ilości, w stosunkach potrzebnych do utworzenia SO_3, HO , związek następuje z wydobyciem ognia; kwas nagle zamienia się na parę i silna eksplozja naczynie rozrywa. Dobry

kwask nordhauseński wydaje około $\frac{1}{4}$ kwasu bezwodnego.

263. Kwas siarczany łączy się z wodą w 4 stosunkach.

Związek $2\text{SO}_3 + \text{HO}$, czyli *dwusiarczan wody*, osiada z kwasu nordhauseńskiego w 0° , w jasnych kryształach blaszkowatych, bezbarbnych; w $+12^\circ$ do 15° utrzymuje się bez zmiany; w powietrzu mocno dymi i topnieje. Chcąc mieć związek zupełnie czysty, potrzeba go kilkakrotnie przekrystalizować, starannie oddzielając część nieskrzeplą. Taki sam związek odchodzi, w końcu destyllacyi dwusiarczanu sody, po odpędzeniu kwasu słabszego.

Drugi związek, SO_3, HO , w składzie swoim odpowiada siarczanom obojętnym; zawiera 18% wody; tworzy zwyczajny **kwask angielski**, gęstości olejnej, c. g. 1,845—1,85, bez zapachu, nadzwyczaj gryzącego smaku kwaśnego. Wrze w $+310^\circ$, krzepnie w -34° , w kryształach sześciobocznych. W temperaturze zwyczajnej, tęśa jego pary jest prawie żadną. Umieszczając pod dzwonem machiny pneumatycznej obok siebie miseczki, z kwasem siarczanym i z chlorkiem baryum, nieokazują się ani ślady siarczanu baryty, któryby się tworzył: gdyby para kwasu siarczanego ulatywała. Chciwie przyciąga wodę; największą część materyi organicznych zwęęla i niszczy; zniewala bowiem ich kwasorod i wodor, do utworzenia wody, gdy węęel zresztą pierwiastków wydaje materyą brunatną, czarną. Pręędo rozkłada błony zwierzęęe; z tego powodu jest gwałtowną trucizną. Włókno bawelny łatwiej rozpu-

szcza niż włókno lnu i konopi; może więc służyć do poznania, czy płótno ma bawełnę domieszaną (*).

Kwas siarczany angielski, stężony, chciwie przyciąga wilgoć z powietrza; dla tego rozmaite materye w próżni pneumatycznej doskonale obok niego wysychają; w naczyniach otwartych zostawiony, objętość swoją ciągle powiększa. Pumex albo asbest napojony kwasem siarczanym, używa się do osuszenia gazów.

Dodając do poprzedzającego kwasu, tyle wody ile już zawiera, tworzy się *związek trzeci*, $\text{SO}_3, 2\text{HO}$, który ma c. g. 1,78; w $+40^\circ$ ścina się w wielkie przezroczyste kryształy. W $+187^\circ$ nie traci wody; lecz w $+210^\circ$ odchodzi 1 atom, drugi zostaje przy kwasie, i tylko silniejszą zasadą może być zastąpiony.

Czwarty związek, $\text{SO}_3, 3\text{HO}$ otrzymują, dodając 37% wody do SO_3, HO . C. g. ma = 1,632. Ogrzany do 100° traci samą wodę i przechodzi w związki poprzedzające.

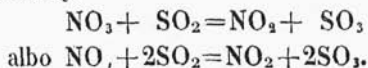
Oprócz tych związków, kwas siarczany może być rozlany dowolną ilością wody. Przy robieniu mieszaniny, wywiązuje się wysoka temperatura i nieostrożne dodanie wody spowodza eksplozyą. Mieszając 4 części kwasu c. g. 1,845, z 1 cz. wody, rozciek ogrzewa się do $+150^\circ$. Bez niebezpieczeństwa można mieszaninę wykonać, wlewając kwas cienkim stru-

(*) *Kindt* robi próbę następującym sposobem. Pasek płótna wyprany, zanurza do połowy w kwasie siarczanym, na 1—2 minut; potem wyjmuje i wymywa. Jeżeli płótno zawiera bawełnę, nitki jej rozpuszczają się i mogą być zliczone, w porównaniu z połową na którą kwas siarczany nie działał.

mieniem, do wody wprowadzanej w ruch wirowy pręci-
kiem szklanym. Rozcieki po zmieszaniu zajmują obję-
tość o 3% mniejszą. Zagęszczenie to nie podlega sta-
łemu prawidłu; dla tego musiano doświadczeniem ozna-
czać, ilość istotnego kwasu w rozciekach danej ciężko-
ści gatunkowej.

263. Wyrabianie kw. siarczanego, jako pierwszego
materiału do wszelkich fabrykacyi, jest ważną gałęzią
przemysłową.

Wiemy że kwas siarkowy, zostając w zetknięciu
z powietrzem i wodą, z wolna zamienia się na kwas
siarczany; jednak tej drogi zbyt długiej, w fabrykach
nieużywają; lecz za pośrednika ułatwiającego ukwaso-
rodnienie, służy niedokwas drugi azotu (NO_2), który
w zetknięciu z powietrzem zamienia się na kwas sale-
trowy (NO_3) albo NO_4 (obacz niżej); odstępuje część
swego kwasorodu kwasowi siarkowemu i zamienia go
na kwas siarczany:



Bez obecności wody, kwas siarkowy i niedokwas
drugi azotu wzajemnie na siebie nie działają; lecz w obec
małej ilości pary wodnej, kwas saletowy utworzo-
ny, zamienia kwas siarkowy na kwas siarczany, z któ-
rym niedokwas drugi azotu powrócony łączy się, ra-
zem z wodą opada w postaci materii krystalicznej, bia-
łej, jako siarczan drugiego niedokwasu azotu. Zwią-
zek ten krystaliczny, z większą ilością wody rozkłada
się ze wzburzeniem; woda wstępuje w miejsce niedo-
kwasu azotu i wydaje siarczan wody; niedokwas drugi
azotu wracając do atmosfery, na nowo przechodzi

w kwas saletrowy, ukwasorodnia kwas siarkowy, powtórnie tworzy siarczan drugiego niedokwasu azotu, który się z wodą rozkłada i t. d. Tym sposobem process ciągle się ponawia, dopóki są obecne: kwas siarkowy, kwasorod i para wody.

Process otrzymywania kwasu siarczanego można okazać na małą skalę, w obszerném naczyniu szklaném *A* fig. 89, do którego wpływa kwas siarkowy i niedokwas drugi azotu. W jedném z naczyń bocznych *B*, są kawałki blachy miedzianej, oblane kwasem siarczanym; w drugiem *C* także kawałki miedzi. Gdy w naczyniu *B* ogrzaném, zaczyna wywiązywać się kwas siarkowy, potrzeba do naczynia *C* wlać kwasu saletrzanego. Natychmiast, bez pomocy ciepła, wydobywa się niedokwas drugi azotu; wchodzi do naczynia *A*, gdzie stykając się z powietrzem przechodzi w kwas saletrowy, w postaci dymów czerwonych, i kwasowi siarkowemu odstepuje kwasorodu ($\text{SO}_2 + \text{NO}_2 = \text{SO}_3 + \text{NO}$).

Przy tworzeniu się kwasu siarczanego, woda jest koniecznie potrzebna; ponieważ suchy kwas saletrowy nie działa na kwas siarkowy; lecz w tém doświadczeniu, niedokwas drugi azotu przynosi z sobą dosyć pary wodnej. Wreszcie, można nieco wody nalać na dno naczynia.

Jeżeli kwas siarkowy do naczynia *A* ciągle przybývá, powietrze przez rurkę *a* często jest odświeżane, a przez to obadwa gazy są w nadmiarze względem niedokwasu azotu: kwas siarczany tworzy się bez przerwy, opada i rozpuszcza się w wodzie na dnie będącej.

Niedokwas azotu w téj fabrykacyi jest niejako pośrednikiem, do przeniesienia kwasorodu z powietrza na

kwask siarkowy; zamienia się na kwas saletrowy, oddaje kwasoród kwasowi siarkowemu i powraca do pierwszego stanu. Potrzeba więc małej ilości niedokwasu drugiego azotu, ażeby znacznej massie kwasu siarkowego dostarczyć kwasorodu. Na 100 cz. siarki, czyli 199,45 kwasu siarkowego, liczą w fabrykach 2,99 niedokwasu drugiego azotu. Ta ilość zawiera tylko 1,58 kwasorodu; widocznie przeto, swoim zasobem kwasorodu nie może się przyczynić, do utworzenia kwasu siarczanego. W końcu operacji, gdy powietrze jest już kwasorodu pozbawione, potrzeba je odświeżyć; przez to niedokwas azotu razem z niem uchodzi i nowa jego ilość musi być dostarczona.

Jeżeli większa ilość niedokwasu azotu miesza się z powietrzem i kwasem siarkowym: tworzy się ciało stałe, na bokach naczynia lub w jego środku, i w postaci łuszek krystalicznych na dno opada. Jest to połączenie kwasu siarczanego z saletrowym. Woda rozkłada je na kwas siarczany i saletrzany, które się w niej rozpuszczają, wywiązując niedokwas drugi azotu. (Obacz niżej kwas saletrowy). Jeżeli więc w wyrabianiu kwasu siarczanego tworzy się to ciało stałe: przy rozkładzie jego $\frac{1}{3}$ kwasu saletrowego dla fabrykacyi ginie. Potrzeba w tym razie używać więcej niedokwasu drugiego azotu, ażeby tworzenie się kwasu siarczanego nie ustało. Również szkodliwą jest dla fabrykacyi, zbyt duża ilość czystej wody; ponieważ wiele kwasu siarkowego rozpuszcza.

264. Można także działaniem kwasu saletrzanego kwas siarkowy zamienić na siarczany. Wprowadzając,

pręcik szklany, mocnym kwasem saletrzanym zwilgcony, do naczynia kwasem siarkowym napełnionego: tworzą się dymy czerwone kwasu siarkowego, który całą przestrzeń wypełnia. Po niejakić chwili naczynie się wyjaśnia, ponieważ utworzony kw. siarczany opada i rozpuszcza się w wodzie. Powtarzając to kilkakrotnie, można dosyć kwasu siarczanego wyrobić, dla okazania jego bytności.

265. Fabrykacya na wielką stopę, odbywa się podobnym sposobem, w obszernój przestrzeni, otoczonej blachami ołowianemi, zwanój *Izbą ołowianą* (Bleikammer).

Najdogodniejsze urządzenie przedstawia fig. 90.

Izba ołowiana *Q, O*, jest 72 stóp długa, 14 szeroka, 10 wysoka, przedzielona trzema ścianami; dwie z nich zostawiają 6 cali wysokie przejście u dołu; środkowa w górze. Gazy więc przez całą długość izby przeciągać mogą, do rury ołowianej *k*, którą część niezagęszczona przechodzi do wysokiego komina. Kociół *A* dostarcza izbie pary wodnej. Siarka pali się na trzonie małego piecyka *b*, w którym na trójnogu stoi naczynie żelazne, obejmujące materiały do wywiązywania kwasu saletrzanego, (Saletran sody i kwas siarczany). Ciepło siarki zapalanej dopomaga wywiązywaniu się kwasu saletrzanego, który razem z kwasem siarkowym przechodzi do izby, gdzie spotykają się z parą wodną, obok nich wpływającą.

Para kwasu saletrzanego działa podobnie jak niedokwas drugi azotu; odstępuje kwasowi siarkowemu część kwasorodu i redukuje się na niższy stopień ukwasorodnienia. Na 18—19 części siarki palonej,

używa się 1 część saletry; ilość więc kwasu saletrzanego, w stosunku do kwasu siarkowego jest małą.

Przegrody ołowiane służą do wstrzymania gazów, ażeby w powolném przejściu przez izbę, kwas siarczany ile można zupełnie się zgęścił, przed dojściem rury *k*, do komina prowadzącój. Wprowadzając do izby stosowną ilość pary, jak to ma miejsce w tej metodzie, niema potrzeby dna izby pokrywać wodą. Po zużyciu kwasorodu w izbie, wstrzymuje się przypływ gazów, dopóki powietrze niezostanie odświeżoném. Niekiedy izby w ten sposób urządzają, że powietrze ciągle niemi przepływa, a wtenczas palenie siarki bez przerwy idzie.

Kwas na dnie izby zebrany, nie powinien mieć c. g. od 1, 35 mniejszój, ani nad 1,5 większój; w pierwszym razie zawierałby wiele kw. siarkowego, w drugim saletrowego. Przelewają go do panwi ołowianych, w których odgotowują do c. g. 1,75 czyli do wrzenia w $+ 200^{\circ}$; mocniej zagęszczony, zaczyna działać na ołów. Ażeby kwas odgotować do 1,85, potrzeba użyć retort szklanych albo kociołków platynowych.

266. Kwas siarczany fabryczny, nigdy nie jest zupełnie czysty. W nordhauseńskim może być kwas siarkowy i selen; w angielskim kwas solny, saletrzany, siarczan ołowiu, wapna, potażu, kwas saletrowy, niekiedy arszenny; do użycia więc wewnętrznego i na odczynnik, musi być czyszczony. Ilość arszeniku dochodzi $\frac{1}{1000}$; najpewniéj można go oddalić, dodaniem siarku baryum do kwasu wodą rozcieńczonego. Siarczan ołowiu lub selen, opadają po rozlaniu wodą; kw.

solny i saletrzany odchodzą w początku destylacji; na koniec w $+310^{\circ}$ ulatuje kwas siarczany z 1 at. wody.

Destylacja kwasu siarczanego, jest operacją wymagającą przezorności. Retorta powinna być dobrze w hucie odgrzana, lekko gliną oblepiona: Więcej nad 2 — 4 fun. na raz, jest niebezpiecznie destylować, z powodu podbijania pary, tworzącej się na dnie retorty. *Gay-Lussac* radzi wkładać do kwasu kawałki dróta platynowego lub ziarna osmium-irydium, które czynią jednostajniejszym wrzenie.

Najdogodniej i najpewniej odbywa się destylacja, gdy retorta jest ogrzana z boków, tak że kwas wrze blisko powierzchni. W tym celu polecają użycie podwójnego rosztu półsferoidalnego fig. 91. Dno retorty wychodzi za roszt; węgle około niej ułożone, ogrzewają kwas od góry. Zapobiegając zagęszczeniu pary kwasu w sklepieniu retorty, potrzeba ją otoczyć pokrywą blaszaną (fig. 92) z wycięciem, przez które szyja retorty przechodzi.

267. Skład kwasu siarczanego można oznaczyć za pomocą siarku ołowiu, który się znajduje w naturze obficie, pod nazwiskiem *Galeny* (Bleiglanz). Po doskonałym sproszkowaniu, z mocnym kw. saletrzanym ogrzany, zamienia się na siarczan ołowiu. Gdy proszek szary zupełnie zbieleje, co dowodzi że wszystkie cząstki zostały ukwasorodnione, paruje się do suchości dla odpędzenia kwasu saletrzanego. Z 10 gram. siarku ołowiu, otrzymujemy: 12,6744 siarczanu:

w 10 gr. siarku ołowiu jest : 1,345 S + 8,655 Pb.
w 12,6744 SO_3 , PbO. . . . : 3,351 SO_3 + 9,3236 PbO
przybyło więc kwasorodu. 2,006 + 0,6686

Te dane, wzięte z analizy okazują: że kwas siarczany zawiera trzy razy więcej kwasorodu, niż połączony z nim kwasorodek ołowiu ($0,6686 \times 3 = 2,0058$).

Siarek ołowiu jest związkiem 1 eq. siarki z 1 eq. ołowiu; siarczan z niego utworzony będzie także zawierał, 1 eq. zasady i 1 eq. kwasu. Jeżeli 1 eq. kwasorodku ołowiu powstaje z 1 eq. ołowiu i 1 eq. kwasorodu, widocznie 1 eq. kwasu siarczanego, jest złożony z 3 eq. kwasorodu i 1 eq. siarki.

Atom czyli eq. ołowiu jest = 1294,50; atom siarki będzie:

$$8,655 ; 1,345 = 1294,50 : x \quad x = 201,17.$$

W 3,352 kwasu siarczanego znajdujemy: 1,345 siarki, 2,006 kwasorodu. Obliczając ilość kwasorodu na atom czyli eq. siarki = 201,17, będzie:

$$1,345 ; 2,006 = 201,17 ; x \quad x = 300,3$$

a zatem 1 at. siarki w kwasie siarczanym, łączy się z 3 at. kwasorodu. Atom lub equivalent kwasu siarczanego jest 501,17; przyjmując liczbę okrągłą 500 = 200 siarki + 300 kwasorodu.

Można też skład kwasu siarczanego oznaczyć drogą analityczną. Wiemy że para jego przechodząc przez rurę porcelanową, do czerwoności ogrzaną, rozkłada się na mieszaninę 2 objętości kwasu siarkowego i 1 ob. kwasorodu. W 2 ob. kwasu siarkowego są 2 ob. kwasorodu i $\frac{1}{3}$ ob. pary siarki; a zatem kwas siarczany zawiera:

$$\frac{1}{3} \text{ ob. pary siarki} = 2,218$$

$$3 \text{ ob. kwasorodu} = 3,318$$

$$5,536$$

w equivalentach: 1 eq. siarki, 3 eq. kwasorodu = SO_3 .
w składzie procentowym:

siarki 40,06

kwasorodu 59,94.

Postępowanie tą drogą, jest mniej pewne od poprzedzającego; ponieważ mierzenie dwóch gazów, szczególnie kw. siarkowego, który odstępuje od prawa Mariotta, nie może być ścisłe; nadto wprowadzamy do obliczenia ciężkość gatunkową pary siarki, tylko przybliżoną; ponieważ jej oznaczenie doświadczeniem, wiele trudności przedstawia.

268. Kwas siarczany handlowy zawiera wodę; jeżeli potrzeba ilości jej oznaczyć, postępuje się tym sposobem. W małym baloniku szklanym, odważa się pewną ilość mialko proszkowanego kwasorodku ołowiu, oblewa się za pomocą ssaczka (pipetka) kwasem siarczanym, w ilości mniejszej niż potrzeba do zamiany kwasorodku na siarczan ołowiu. Ważąc balonik powtórnie, powieszenie wagi wskazuje ile kwasu do doświadczenia użyto. Ułatwiając działanie można dodać nieco wody, potem paruje się do suchości: Wążąc balon po wysuszeniu mieszaniny, strata okazuje ilość wody w użytym kwasie siarczanym.

Tym sposobem znaleziono w kw. siarczanym c. g. 1,843: kwasu bezwodnego 81,7%, wody 18,3%. Obliczając na equivalent kwasu = 500, otrzymujemy 112,5 wody. Ilość ta wyraża equivalent; a zatem, kwas siarczany stężony, zawiera: 1 eq. kw. + 1 eq. wody = $\text{SO}_3, \text{HO} = 612,5$.

269. Kwas podsiarkowy, jest nie znany w stanie odosobnionym; ponieważ ze związków z zasadami wyłączony przez kwasy, rozkłada się na kwas siarkowy i siarkę ($\text{S}_2\text{O}_2 = \text{SO}_2 + \text{S}$). Sole jego są rozpuszczal-

ne; tylko sól baryty trudno się rozpuszcza. Suche, w powietrzu są niezienne; w gotowaniu z kwasem saletrzanym zamieniają się na dwusiarczany. Z solą srebra wydają siarek srebra i kwas siarczany.

270. Kwas podsiarczany, (ditionny) S_2O_5 przez *Gay-Lussac* i *Weltera* odkryty, jest rozciekiem bez zapachu; może być zagęszczony do c. g. 1,347; wyżej rozkłada się na kwas siarkowy i siarczany ($S_2O_5 = SO_2 + SO_3$). W zetknięciu z powietrzem, zwolna przechodzi w kw. siarczany. W temperaturze zwyczajnej, niezmienia się od chloru i kwasu saletrzanego. Jest podobnym do prawdy, że się tworzy w działaniu kwasu siarczanego na materje organiczne; a przynajmniej kwas siarczany przez połączenie z materją organiczną tyle się zmienia, że nabywa głównych własności kwasu podsiarczanego.

Wszystkie sole tego kwasu są łatwo rozpuszczalne; z małemi wyjątkami dobrze krystalizują.

271. Kwas tritionny S_3O_5 odkrył *Langlois* w roku 1840 i początkowo za kwas podsiarkowy uważał. Jest rozciekiem bez koloru i zapachu; ma smak kwaśny; z powietrza przyciąga wilgoć; w próżni rozkłada się częściowo; w $+80^\circ$ wydaje siarkę, kw. siarkowy i siarczany; z kwasem chlorycznym nagle się rozkłada na kwas siarczany, siarkę i chlor; z kwasem saletrzanym wywiązuje niedokwas 2 azotu, siarkę i kwas siarczany. Nie zmienia soli baryty; osad utworzony w wodzie barytowej, rozpuszcza się w kw. saletrzanym. Z soli ołowiu strąca osad biały, który w cieple czernieje; osad żółty solami srebra strącony, natychmiast czernieje. Tritoniany mało dotąd badano; sól potażu jest bezwo-

dna; w temperaturze zwyczajnej niezmienna; niżej czerwoności ogrzana, wydaje siarkę, kw. siarkowy i siarczan potażu.

272. Kwas tetratioonny S_4O_5 , przez *Fordon* i *Gelis* w r. 1822 odkryty, własnościami zbliża się do poprzedniego; tylko w rozkładzie więcej siarki wydaje.

Kwas pentatioonny przez *Wackenrodera* odkryty, ciekły, kapielą wodną może być do c. g. 1,3 odparowany; następnie w próżni i słabém ciepłem dochodzi do 1,6. W -20° niekrzepnie; niezmienna się od siarko-wodoru, słabego kwasu siarczanego i kw. solnego; lecz rozkłada go chlor i kwas saletrzany. W $+80$ rozkłada się na kwas siarczany, siarkowy i siarkę, która tworzy krople po ostygnięciu krystaliczne. Ma to wspólnego z kwasem tetratioonnym, że siarek ołowiu świeżo strącony, wywiązuje z nich zapach kw. siarkowego, przytém rozciek mętnieje.

273. Wszystkie kwasy powyżej opisane, zawierające po kilka atomów siarki, otrzymują rozmaitemi drogami, z kwasu siarkowego i jego związków.

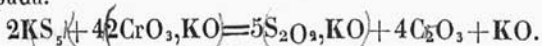
Kwas podsiarkowy czyli ditionowy, tworzy się w wielu okolicznościach. Gdy powietrze działa na siarek alkaliczny np. sodium, obadwa jego pierwiastki ukwasoradniają się, wydają podsiarkon sody i sodę

$$(2NaS + 4O = S_2O_3, NaO + NaO).$$

Gotując siarkon alkaliczny z siarką, każdy atom kw. siarkowego przybiera jój atom i zamienia się na kwas podsiarkowy ($NaO, SO_2 + S = S_2O_2, NaO$).

Tworzy się także, przy rozpuszczaniu siarki w ługach alkalicznych, (k. 84), i działaniem kwasu chromnego na siarki alkaliów. Wlewając małym ilościami

roztwor gorący dwuchromianu potażu, do gorącego roztworu pięciosiarku potassium (KS_5): kwas chromny ukwasoradnia siarkę i potassium; sam zamienia się na kwasorodek chromu, który w roztworze opada:



Z dodaniem nowych ilości dwu chromianu potrzeba czekać, dopóki kwasorodnik chromu nie nabędzie pięknego koloru zielonego.

Nakoniec, przy rozpuszczeniu cynku metalicznego w kwasie siarkowym ciekłym, metal ukwasoradnia się kosztem kwasu i wydaje siarkon tudzież podsiarkon cynku ($2\text{Zn} + 3\text{SO}_2 = \text{ZnO}, \text{SO}_3 + \text{ZnO}, \text{S}_2\text{O}_2$). W roztworze odparowanym osiadają kryształy siarkonu cynku, zostaje sól kwasu podsiarkowego. W działaniu więc cynku na kwas siarkowy, tworzą się sole kwasu siarkowego i podsiarkowego w takim stosunku, że każda zawiera jednakową ilość kwasorodku cynku.

Z podsiarkonu cynku alkalia oddzielają kwasorodek cynku i tworzą podsiarkony alkaliczne.

274. Kwas podsiarczany czyli *ditionny*, tworzy się z kw. siarkowego, dodając do roztworu wodnego małe ilości superoxydu manganu, dopóki zapach nie zginie; albo prowadzi się strumień kwasu siarkowego przez wodę, mającą w zawieszeniu superoxyd doskonale sproszkowany. Z wzajemnego ich działania, powinienby się tworzyć podsiarczan obojętny; ponieważ superoxyd odstępując 1 at. kwasorodu dwom at. kwasu siarkowego, wydaje z nim podsiarczan manganu ($2\text{SO}_2 + \text{MnO}_2 = \text{S}_2\text{O}_5, \text{MnO}$). Jednak, z przyczyn nie-

wiadomych, rozkład nie jest tak prosty; współcześnie tworzy się siarczan i podsiarczan manganu:



Po ukończeniu działania, roztwor zawiera siarczan i podsiarczan manganu. Dodając do niego siarku baryum, dopóki się osad tworzy, opada siarek manganu i siarczan baryty; w roztoku zostaje podsiarczan baryty, który po odparowaniu krystalizuje. Z tej soli, barytę strąca się kwasem siarczanym rozwolnionym (na 100 cz. soli $18\frac{3}{4}$ kw. siarczanego); roztwor kwasu zagęszcza się lekkim parowaniem.

Zamiana kwasu siarkowego na podsiarczan, jest działaniem wyłącznie superoxydowi manganu właściwem. Inne superoxydy np. PbO_2 , odstępując połowę swego kwasorodu, tworzą kwas siarczan, który się z zasadą łączy. $\text{PbO}_2 + \text{SO}_2 = \text{PbO}_2\text{SO}_3$.

275. K. tritionny wyrabiają z tritionianu potażu, który się tworzy: gdy roztwor dwusiarkonu potażu, z kwiatem siarki dobrze wymyтым, zostaje przez kilka (3—4) dni w digestyi $+ 80^\circ$ nieprzechodząc. Rozciek początkowo żółty, staje się w końcu bezbarwnym, gdy związek już jest gotowy. Z roztworu na gorąco odfiltrowanego, osiadają kryształy siarką pokryte; można je oczyścić przekrystalizowaniem, w jak najmniejszej ilości wody. W roztworze tych kryształów, kwas nadchloryczny oddziela potaż w stanie nadchloranu, zostawia kwas tritionny, który można zagęścić przez parowanie, bardzo stałym ciepłem albo w próżni nad kw. siarczanym. *Bauman* podał, że podsiarczan potażu ciepłem $+ 70^\circ$, z siarką digerowany, wkrótce zamienia się na tritionian potażu. Doświadczenia *Kesslera*

okazały, że to nienastępuje; lecz natomiast tritionian tworzy się: prowadząc kwas siarkowy do roztworu podsiarkonu potażu (*Plessy*) albo do siarku potassium, w którym naprzód tworzy się podsiarkon, potem z niego tritionian potażu.

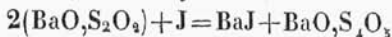
Z roztworu téj soli, kw. wodosłuo - krzemieny oddziela potaż, kwas tritionny ze związku uwalnia. Zagęszczając go nawet w 0°, osiada nieco siarki; w roztworze okazuje się kwas siarczany (*Kessler*).

276. Wyrabianie kwasu **tetrationnego**, polega na zachowaniu się jodu względem podsiarkonów. Wiadomo, że w roztworach siarkonów jod wydaje siarczan i jodek wodoru ($\text{SO}_2, \text{KO} + \text{J} + \text{HO} = \text{SO}_3, \text{KO} + \text{JH}$); należało więc spodziewać się podobnego zachowania z podsiarkonem baryty; jednak sól ta, może wiele jodu przyjąć niewydając siarczanu. Badanie przyczyny téj różnicy, doprowadziło *Fordona* i *Gélis* do odkrycia nowego kwasu.

Podsiarkon baryty, do wyrobienia tego kwasu potrzebny, otrzymujemy: dodając roztworu nasyconego octanu baryty, do stężonego roztworu podsiarkonu sody. Osad mocnym alkoholem wymyty, obłany małą ilością wody, miesza się z kawałkami jodu, dopóki niezacznie nabywać koloru. Utworzony tetrationian baryty, nie znajdując dostatecznej ilości wody, oddziela się w kłaczkach i cały roztwór na gęstą zarobę zamienia. Dla oddalenia jodu i jodku baryum, potrzeba go wymyć mocnym alkoholem; pozostająca sól baryty proszkowata, rozpuszczona w wodzie pięknie krystalizuje. Z roztworu téj soli, strąca się barytę kw. siarczanym rozvolnionym; dodając go małemi ilościami,

dla uniknienia ciepła, które kwas tetratyonny w części rozkłada. Potrzeba użyć 24,77% kwasu siarczanego, i poprzednio rozlać 4 cz. wody.

Tworzenie się kwasu wystawia wzór:



to jest: jod działając na barytę, tworzy jodek baryum, uwalnia 1 at. kwasorodu, który przechodzi do dwóch atomów kwasu podsiarkowego i tworzy kwas tetratyonny. Z tetratyonianu baryty można otrzymać związki z innemi zasadami, używając ich siarczanów.

Według *Plessy*, korzystniiej jest wyrabiać kwas tetratyonny z soli ołowiu, ponieważ w obecności silnych zasad, mianowicie w chwili wywiązywania, okazuje wiele dążności do rozkładu na siarkę i kwas trityonny.

Wlewając słaby roztwór 2 cz. podsiarkonu sody, do ciepłego i rozcieńczonego roztworu 3 cz. octanu ołowiu, przy ciągłym mieszaniu opada podsiarkon ołowiu, który po wymyciu, jeszcze wilgotny miesza się z 1 cz. jodu. Po kilku dniach, w massie zarobowej tworzy się jodek ołowiu i roztwór tetratyonianu ołowiu, wolny od trityonianu. Ołów strąca się z niego kw. siarczanym, nadmiar kwasu siarczanego węglanem baryty; nakoniec rozciek zawierający czysty kw. tetratyonny, zagęszcza się kąpielą parową.

276. Kwas pentatyonny otrzymał *Wackenroder*, nasycając siarkowodorem stężony roztwór kwasu siarkowego ($5\text{SO}_2 + 5\text{HS} = \text{S}_5\text{O}_3 + 5\text{HO} + 5\text{S}$).

Rozciek mleczysty, przecedzony, wyjaśnia przez digestyą z miedzią lekko ukwasorodnioną; miedź strąca siarkowodorem, wypędza go słabym ciepłem i roztwór kwasu zagęszcza powolnym parowaniem.

Kwas pentationny tą drogą otrzymany, może zawierać kwas siarczany; sposób więc *Wackenrodera* w tém odmieniono, że do rozcieku kwaśnego przed parowaniem dodaje się świeżo strąconego węglanu baryty; opadający siarczan baryty pociąga za sobą siarkę. Rozciek jasny, zagęszcza się kąpielą wodną.

Kessler wyrabia kwas pentationny, wnosząc częściami świeżo strącony podsiarkon ołowiu, do wody przez którą przechodzi strumień siarkowodoru; po zeczerzeniu soli dodanej, nową ilość wnosi. Roztwór kwaśny prędko zléwa od siarku ołowiu i kąpielą wodną paruje; przyczém mało się oddziela siarki.

Nakoniec kwas pentationny tworzy się działaniem chlorków siarki na kwas siarkowy, nawet na samą wodę. 150 cz. roztworu kwasu, pomieszane z 150 cz. chlorku siarki, po odparowaniu do połowy, nasycą się węglanem ołowiu dla oddalenia kwasu siarczanego i solnego. Ołów strąca się kwasem siarczany; roztwór nasycą się węglanem baryty, potem alkoholem strąca pentationian baryty, z którego można kwas otrzymać, oddalając barytę kwasem siarczany.

277. Kwasy siarki wielosiarkowe (polythionowe), zbliżone własnościami zewnętrznemi, różnią się zachowaniem chemiczném.

Kwas tritionny, łatwiej niż inne rozkłada się przez samo gotowanie, wydaje siarkę, kwas siarkowy i siarczany ($S_3O_3 = S + SO_2 + SO_3$). Roztwór tritionianu potażu, we wrzeniu rozkłada się na siarczan potażu, siarkę i kwas siarkowy, którego zapach daje się uczuć przed zamęceniem od siarki pochodzącém, jeżeli roztwór jest stężony. Rozkład ten prędzej następuje za dodaniem kwasu solnego.

Roztwór tetratationianu potażu i kwas tetratyonny nie bardzo stężony, nie zmieniają się we wrzeniu. Za dodaniem kwasu solnego słabo ogrzane, wywiązują nieco siarkowodoru.

Kwas pentatyonny miernie stężony, we wrzeniu wydaje słaby zapach siarki; z kwasem solnym wywiązuje zapach siarkowodoru. Obadwa powyższe kwasy (S_4O_5 i S_5O_5), wtenczas tylko wywiązują kwas siarkowy, gdy są stężone albo pomieszane z kwasem siarczanym stężonym, który zabiera wodę.

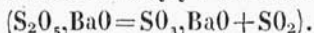
Tritonian i tetratonian potażu, wytrzymują $+125^\circ$ bez rozkładu; w $+130^\circ$ wywiązują siarkę i kwas siarkowy. Kwas trityonny z potażem kaustycznym gotowany, wydaje siarczan i podsiarkon potażu; za dodaniem octanu ołowiu nie tworzy osadu czarnego. Inne kwasy polytionowe, wydają prócz tego siarek potassium; dlatego octan ołowiu strąca w nich osad czarny. Kwas trityonny, ogrzany z roztworem siarczanu miedzi w nadmiarze, natychmiast się rozkłada, osadza siarek miedzi. Kwasy tetratyonny i pentatyonny, dopiero po dłuższym gotowaniu wydają osad brunatny.

W roztworze kwasu tritionnego, saletran I merkuryszu daje osad czarny (siarek merkuryusza); w kwasie tetra i pentatyonnym osady żółte, które dopiero w gotowaniu powoli czernieją. Osad w kwasie pentatyonnym zawiera prócz tego siarkę. Jeżeli więc który z tych kwasów jest zanieczyszczony kwasem trityonnym, można łatwo jego obecność wysledzić.

Charakterystyczném jest zachowanie się kwasu pentationnego, względem roztworów amoniakalnych saletranu srebra, cyanniku merkuryusza i siarkowodoru.

Żaden z tych odczynników nie działa, na kwas tritionny lub tetratationny amoniakiem przesycony; przeciwnie, kwas pentationny amoniakiem przeładowany, z roztworem amoniakalnym saletranu srebra nabywa koloru brązowego, który coraz mocniej ciemnieje; w końcu opada siarek srebra. Cyanek merkuryszu zwolna tworzy osad czarny; siarkowodor oddziela siarkę. Dwa pierwsze odczynniki odkrywają nawet małe ilości kwasu pentationnego, obok kwasu tritionnego.

278. Skład kwasów siarki kilku-atomowych (politionowe i ditionowe) wynajduje się ze związków zbaryty. Podsiarczan baryty rozkłada się w wyższych temperaturach na siarczan baryty i kw. siarkowy:



Wypalwszy ściśle odważoną ilość tej soli, z otrzymanego siarczanu można obliczyć ilość baryty; odcinając ją od użytego podsiarczanu, znajdujemy ilość kwasu podsiarczanego. Doświadczenie okazuje, że 51,56 baryty łączą się z 48,44 kw. podsiarczanego, czyli obliczając na equiv. baryty = 958,0, wypada 900,0 kwasu podsiarczanego.

Jeżeli podsiarczan baryty jest solą obojętną, kwas podsiarczany nasyci 1 eq. zasady: liczba 900 wyraża equivalent kwasu i jest summą equivalentów siarki tudzież kwasorodu. Liczbę tę 900,0 otrzymujemy, dodając 2 equiv. siarki i 5 eq. kwasorodu; możemy więc przyjąć skład kwasu podsiarczanego = S_2O_5 , to jest:

$$2 \text{ eq. siarki} = 400,0$$

$$5 \text{ eq. kwasorodu} = 500,0$$

$$\text{equivalent kw. podsiarczanego} = 900,00$$

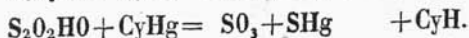
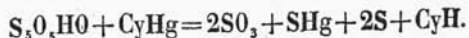
Skład ten, potwierdza rozbiór bezpośredni. Jeżeli np. 5 gram. suchego podsiarczany baryty, odgotowano z mocnym kwasem saletrzanym: kwas podsiarczany zamienia się na kwas siarczany i z barytą w tej ilości podsiarczany zawartą, daje osad siarczany baryty. Ilość jego jest taka sama jaką otrzymujemy przez wypalenie podsiarczany. Dodając chlorku baryum do rozcieku odciedzonego, na nowo jeszcze drugie tyle opada siarczany baryty. Ztąd wnosimy, że kwas podsiarczany, na 1 eq. baryty zawiera 2 eq. siarki, które przybierając 1 eq. kwasorodu wydają 2 eq. kw. siarczanego ($S_2O_5 + O = 2SO_3$) i $\frac{1}{6}$ kwasorodu w nich zawartego już były w kwasie podsiarczany.

Tym samym sposobem można oznaczyć skład innych kwasów.

Kessler podał dogodną metodę, do oznaczenia kwasorodu w kwasach polytionowych, za pomocą kwasorodniku merkuryuszu, który we wrzeniu zamienia je na kwas siarczany, siarnik merkuryuszu, niekiedy i siarkę.

W tym celu, kwas politionowy gotuje z cyanikiem merkuryuszu, w kolbie z długą szyją, dopóki rozciek nad osadem zupełnie się niewyjaśni. Kwas siarczany w roztworze utworzony, strąca solą baryty i z jej siarczany oblicza kwas siarczany.

Osad w gotowaniu opadający, ma skład różny, stosownie do kwasu, jak następujące wzory okazują:



Chcąc przeto ilość siarki w nich oznaczyć, potrzeba je zważyć na filtrze; potem rozpuścić w kwasie saletrzanym i solnym; nakoniec, gotować z dodatkiem chloranu potażu, dla zupełnego rozpuszczenia siarki. Utworzony kwas siarczany, oznacza się zwykłym sposobem. Odciągając ilość siarki z niego obliczonej, od wagi całego osadu, reszta wyraża merkuryusz; z niego oblicza się ile kwasorodu odstąpił, na ukwasorodnienie siarki. Nakoniec, jeżeli od całej ilości kwasorodu znajdującego się w utworzonym kwasie siarczanym, odciągniemy kwasoród przez merkuryusz dostarczony, pozostaje ilość kwasorodu, w kwasie polytionnym zawarta.

279. Wypadki analizy kwasów siarki podają, że kw. podsiarkowy zawiera: na 100 siarki 50 kwasorodu

„ pentationny	100	„ 50,0	„
„ tetratyonny	100	„ 62,50	„
„ trityonny	100	„ 83,33	„
„ siarkowy	100	„ 100,00	„
„ podsiarczany	100	„ 125,00	„
„ siarczany	100	„ 150,00.	„

Ilości kwasorodu w tych kwasach, z równą ilością siarki połączone, są do siebie w stosunku liczb:

$$1 : 1 : 1\frac{1}{4} : 1\frac{2}{3} : 2 : 2\frac{1}{2} : 3.$$

Jeżeli przypuścimy, że związek najniższy, kwas ditionowy czyli podsiarkowy, powstaje z 1 eq. siarki i 1 eq. kwasorodu = 100, otrzymamy eq. siarki z następującą proporcją:

$$50 : 100 = 100 : x = 200 = S$$

Ztąd kw. podsiarkowy miałby wzór:

„ „	SO	$=200.S+100.$	$O=300$
„ pentationny	SO	$=200.,,+100.$	$.,,=300$
„ tetracionny	$SO_1^{1/2}$	$=200.,,+125.$	$.,,=325$
„ tritionny	$SO_1^{1/4}$	$=200.,,+166,66.,,$	$=366,66$
„ siarkowy	SO_2	$=200.,,+200.$	$.,,=400$
„ podsiarczany (ditionny)	$SO_2^{1/2}$	$=200.,,+250.$	$.,,=450$
„ siarczany	SO_3	$=200.,,+300.$	$.,,=500$

Jeżeli te liczby rzeczywiście wyrażają liczebne wartości ich equivalentów: ilości tu podane, powinnyby się łączyć z equivalentami zasad, z którymi sole obojętne tworzą. Doświadczenie podaje, że equiv. baryty = 958,0 zobojętnia:

kwasu podsiarkowego.	600
„ pentationnego .	1500
„ tetracionnego .	1300
„ tritionnego .	1100
„ siarkowego .	400
„ podsiarczanego.	900
„ siarczanego . .	500.

Tylko equivalenty kwasu siarkowego i siarczanego doświadczeniem oznaczone, zgadzają się z equivalentami ze stosunku kwasorodu obliczonemi. Equivalent kwasu podsiarkowego jest dwa razy większy; pentationnego pięć razy i t. d; a zatem mieszczą w sobie tyleż razy większą liczbę atomów pierwiastkowych. Kwas podsiarkowy nie może być SO , lecz S_2O_2 . Kwas pentationny chociaż ma jednakowy z nim skład procentowy, jednak ma atom czyli equivalent $=S_5O_5$ i t. d.

W ogóle oznaczemy equivalenty:

kw. podsiarkowego	$S_2O_2=400.$	$S + 200.O = 600$
„ pentationnego	$S_5O_5=1000.$	„ $+500.$ „ $=1500$
„ tetrationnego	$S_4O_5=800.$	„ $+500.$ „ $=1300$
„ tritionnego	$S_3O_5=600.$	„ $+500.$ „ $=1100$
„ kw.siarkowego	$SO_2=200.$	„ $+200.$ „ $= 400$
„ podsiarczanego	$S_2O_3=400.$	„ $+500.$ „ $= 900$
„ siarczanego	$SO_3=200.$	„ $+300.$ „ $= 500.$

Kwasy Selenu.

280. Selen wydaje dwa kwasy: *selenowy* i *selenny*, odpowiednie siarkowemu i siarczanemu.

Kwas selenowy SeO_2 . (Selenigesäure. Ac. selenieux) tworzy się bezpośrednio, paląc selen w kwasorodzie. Doświadczenie to wykonywa się w rurce fig. 93. W zgięciu *d*, leży kawałek selenu; koniec *a* komunikuje z gazometrem, kwasoród zawierającym. Ogrzewając część rurki *d*, w słabym strumieniu kwasorodu, selen zapala się płomieniem błękitnym, wydaje kwas selenowy w postaci nabiegu, złożonego z igieł krystalicznych, w górze rurki osiadających.

Kwas selenowy także się tworzy, rozpuszczając selen w kw. saletrzanym lub w wodzie królewskiej. Z roztworu powoli stygnącego, osiada w kryształach wodę zawierających; w prędkim parowaniu wydaje masę białą, która bez topienia się ulatuje w parę c. g. 4,0, do chloru podobną i zagęszczającą się w słupy 4-kątne. Kwas selenowy przyciąga wilgoć z powietrza; łatwo się rozpuszcza w wodzie. Z tego roztworu, żelazo, cynk, kwas siarkowy, oddzielają selen, szczególnie przy pomocy ciepła. Cynk nie oddziela całej ilości selenu, lecz się tworzy *selenion cynku* z nadmiarem kwasu:

