

Można także wartość opałową oznaczyć, wyrażając ogół cząstek palnych (C,H) ilością węgla, w której mieści się: ilość tego pierwiastku w analizie znaleziona, i ilość węgla przedstawiająca wodór, w nadmiarze będący (*).

Cyan, Paracyan i Mellan,

są złożone z węgla i azotu; lecz że w związkach z metaloidami, szczególnież zaś z metallami, zachowują się jak pierwiastki do haloidów zbliżone: kładziemy je obok ciał pojedynczych, jako radikale w charakterze chemicznym mające jednakowe z nimi znaczenie.

(*) Najlepiej to objaśni przykład następujący:

Węgiel kamienny miękki, z kopalni *Xawery* zawiera:

$$C = 78,860.$$

$$H = 5,196.$$

$$O = 12,939.$$

$$N = 1,033.$$

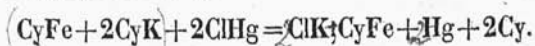
$$\text{Popioły} = 1,971.$$

Na 12,939, kwasorodu w tym węglu znalezionego, potrzeba tylko 1,617 wodoru; pozostaje więc jego nadmiar = 5,196 — 1,617 = 3,579, który przedstawia 10,737 węgla ($3,5792 \times 3$. Obacz przypisek k. 136); a zatem w węglu kamiennym *Xawery*, można obliczyć ilość węgla = $78,860 + 10,737 = 89,597$, która przedstawia jego wartość opałową, względem innych materyałów, tym sposobem obliczonych. W sosninie np. znaleziono sumę cząstek palnych, wyrażoną przez 55,54 węgla. W olszynie przez 54,506 węgla. Liczby te mają się w stosunku 1 : 1 : 1,64; wyrażają, że wartość opałowa równych wag sosniny i olszyny, jest jednakowa; węgla kamiennego przeszło półtora razy większa.

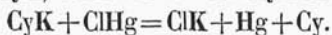
Chcąc oznaczyć wartość opałową równych objętości, potrzeba te liczby pomnożyć przez ciężkości gatunkowe.

172. **Cyan**, C_2N (Sinnik, *Śniad.* Cyanogène, Blaustoff), nie tworzy się bezpośrednio; lecz jeżeli węgiel ma zetknięcie z azotem w obecności materji alkalicznej, przy współdziałaniu wysokiej temperatury (np. żarząc materją azotową z potassium, albo wypalając mieszaninę węgla i potażu w atmosferze azotu lub w powietrzu): obadwa pierwiastki łączą się w stosunkach potrzebnych do utworzenia cyanu, ażeby zaspokoić powinowactwo metalu alkalicznego, który się działaniem węgla redukuje. Zwykle jednak używa się węgla zwierzęcego, który już zawiera azot, i przez wypalenie z potażem bez przystępu powietrza, wydaje *cyanek potassium*. Z tego połączenia nie można oddzielić cyanu; potrzeba go przenieść na merkuryusz (obacz cyanik merkuryusza), ponieważ ich związek ($CyHg$), podobnie jak kwasorodnik merkuryusza, samém działaniem wyższej temperatury, rozkłada się na cyan i metall. Apparat do tego służący, wystawia fig 22. Po rozkładzie dokonanym, zostaje w retortce ciało brunatne *paracyan* zwane; którego ilość bywa zmienną, według sposobu użycia ciepła; jednak tworzenia się jego dotąd uniknąć nie zdołano.

Łatwiej otrzymuje się cyan, ogrzewając 6 cz. suchego cyanku żółtego, z 9 cz. chlorniku merkuryusza (sublimat gryzący). Po wymianie pierwiastków, cyan odchodzi z częścią merkuryusza; w retortce pozostaje materja brunatna, złożona z chlorku potassium i cyanku żelaza (Alex. *Kemp*).



Unikając zanieczyszczenia azotem, używa się cyanku potassium (CyK) i chlorniku merkuryusza.



173. Cyan jest gazem bezkolorowym, c. g. 1,8064; ma właściwy zapach przenikający, do kw. pruskiego podobny. Pod ciśnieniem 4 atmosfer albo w -18° , zamienia się na rozciek c. g. 0,9 bardzo lotny, bezbarwny. W tym stanie, łatwo go otrzymać, rozkładając kilka grammów cyanniku merkuryusza w rurce *Faradaya* fig. 36. Koniec jęj naładowany *ad*, ogrzewa się lekko lampą spirytusową; drugi zaś *db* potrzeba oziębić mieszaniną soli i lodu. Wspólném działaniem ciśnienia i zimna, krzepnie (*Bussy*); co także następuje pod zwykłym ciśnieniem, oziębiając go mieszaniną eteru z kw. węglanym stałym.

Alkohol rozpuszcza 20—25 objętości cyanu; woda zabiera $4\frac{1}{2}$ objętości i łatwo opuszcza go w ogrzaniu. Roztwór ma zapach gazu, smak właściwy, lakmus przechodnio czerwieni; w ciemności może być długo zachowany; w świetle prędko się rozkłada, osadza kłaczki materyi brunatnej; obok niej tworzy się kw. węglany, pruski, amoniak, szczawian amoniaku i ureum (obacz: kwasy kwasorodowe cyanu).

Materia brunatna zawiera $2\text{C}_2\text{N} + \text{HO}$, to jest: pierwiastki dwóch atomów cyanu i 1 at. wody; łatwo się rozpuszcza w alkaliach i w kw. octowym; z kwasorodkami metalicznymi daje związki nierozpuszczalne; w zarzeniu traci wodę, *paracyan* zostawia.

Tym samym sposobem rozkłada się roztwór cyanu w amoniaku, lecz nierównie prędzej. Materia brunatna z niego oddzielona, ma skład:



jest więc połączeniem amoniaku, z ciałem mającém radikal trzy razy większy niż w kwasie cyannym (C_2NO). W żarzeniu wydaje paracyan, węglan amoniaku i wodę.

174. W powietrzu atmosferyczném cyan pali się płomieniem purpurowym, wydaje mieszaninę kw. węglanego i azotu. Z kwasorodem silnie wybucha. Robiąc doświadczenie w eudyometrze, 1 objętość cyanu zużywa 2 ob. kwasorodu; wydaje 2 ob. kwasu węglanego, 1 ob. azotu. Ponieważ w 1 ob. kwasu węglanego przyjmujemy $\frac{1}{2}$ ob. pary węgla: widocznie 1 ob. cyanu zawiera: 1 ob. pary węgla i 1 ob. azotu. Według teoryi atomowej, wzór dla cyanu będzie CN. Jego equivalent jest C_2N , odpowiada 2 objętościom; ponieważ equiv. azotu, także = 2 objętościom, i 1 equiv. potassium połyka 2 objętości cyanu, tworząc 1 equiv. cyanku potassium.

Skład cyanu tym sposobem oznaczony, potwierdza jego ciężkość gatunkowa, doświadczeniem znaleziona. Jakoż:

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ ob. pary węgla} & = & 0,8290, \\ z \text{ 1 ob. azotu.} & . & . \text{ 0,9713,} \\ \hline \text{dają 1 ob. cyanu} & = & 1,8003. \end{array}$$

Podobne wypadki otrzymujemy, rozkładając cyan w rurce szklanej, która w jednej połowie jest napełniona kwasorodnikiem miedzi, w drugiej miedzią metaliczną. Do jednego końca dodaje się rurka przewodnia, prowadząca gazy pod dzwonek wanienki merkuryuszowej; w drugim, za pomocą korka doprawia się mała retortka szklana (fig. 21), naładowana cyanikiem merkuryuszu.

Po rozżarzeniu rurki do czerwoności, ogrzewa się retortkę z cyanikiem merkursu. Cyan z niego wywiązany, przechodząc nad kwasorodnikiem miedzi, rozkłada się na kw. węglany i azot; oba gazy przebywają część zawierającą miedź metaliczną, ażeby rozłożyć niedokwas azotu, jeżeliby się utworzył w spalaniu cyanu. W początku doświadczenia, potrzeba wypuścić znaczną część gazu wywiązanego; ponieważ zawiera powietrze które aparat wypełniało; później zbiera się w dzwonek podzielony i ze ścisłością mierzy. Wpuszczając nieco roztworu potażu: alkali połyka kwas węglany, zostawia azot, którego objętość jest $\frac{1}{3}$ objętości gazu odmierzzonego.

175. W działaniach na ciała pojedyncze, cyan zachowuje się jak pierwiastek; gdy się z niemi łączy, części jego składowe nie rozłączają się, ale jako całość do związku wchodzi. Potassium pali się w cyanie z żywością; wydaje *cyanek*, podobnie jak w chlorze *chlorok potassium*.

W roztworach alkalicznych chciwie się rozpuszcza, tworząc cyaniany i cyanki; lecz te związki wkrótce ulegają rozkładowi, tworząc nowe produkta, które zakrywają pierwotne działanie cyanu (obacz kwasy cyanu).

Z największą liczbą metallów nie łączy się bezpośrednio, lecz wchodzi z niemi w związki drogą podwójnego rozkładu, gdy roztwór cyanku potassium miesza my z solami metallów, które mają być połączone.

Cyanki alkaliów są rozpuszczalne; inne nie rozpuszczają się, lecz mogą być w pierwszych rozpuszczone i wydają związki podwójne, rozpuszczalne, krystaliczne.

176. Paracyan, pCy, jest polimeryczny z cya-nem; zawiera taki sam stósunek atomów węgla i azotu, lecz ma atom większy, zapewne C_4N_2 . Z kwasorodkiem miedzi spalony, wydaje azot i kw. węglany w stosunku 1 : 2. Rozpuszcza się w kwasie siarczonym; kw. saletrzany zamienia go na kw. *paracyanny*, jeszcze niedobrze poznany, który za dodaniem wody opada, w postaci proszku żółtego.

Oprócz sposobu wyżej podanego (k. 138), otrzymują paracyan drogą mokrą, prowadzące strumień chloru przez roztwór cyanku potassium c. g. 1,2. W początku rozciek czerwienieje, później nabywa koloru szkarłatnego, zagrzewa się i po nasyceniu dostateczną ilości chloru, wydaje dymy białe salmiaku, który się tworzy z chloru i amoniaku, pochodzącego z rozkładu cyanku potassium. W tej chwili usuwa się strumień chloru. Po kilku godzinach spoczynku, osiada wiele paracyanu, który potrzeba wycisnąć, wodą zimną wymyć, lecz niezbyt długo, ponieważ w niej jest nieco rozpuszczalny.

177. Mellan (C_6N_4) pochodzi z rozkładu siarczokocyanu $C_2NS_2 = CyS_2$ (obacz niżej), działaniem ciepła. W początku żarzenia uchodzi siarczyk węgla i siarka; w retorce pozostaje mellan. $C_8N_4S_8 = C_6N_4 + C_2S_4 + S_4$.

Łatwiej go otrzymują, przez ogrzanie suchego rodanku potassium, w strumieniu suchego chloru. Dla pomnożenia punktów zetknięcia z chlorem, dobrze jest pomieszać rodanek potassium z podwójną ilością soli kuchennej. Z początku, dopóki rozkład rodanku nie dojdzie do pewnego stopnia, w którym się już nie topi

potrzeba słabo ogrzewać; później wzmacnia się ogień do początku żarzenia. Z wzajemnego działania materyi użytych, tworzy się chlorek siarki i cyanu (można je zebrać w odbieralniku), tudzież chlorek potassium; przez to uwalnia się *rodan*, który tracąc pewną ilość siarki i węgla, wydaje mellan, pomieszany z chlorkiem potassium i sodium. Przez wyługowanie wodą, oddziela się od materyi rozpuszczalnych.

Mellan, po wysuszeniu w naczyniach zamkniętych wypalony, jest proszkiem koloru cytrynowego, bez zapachu i smaku; nie rozpuszcza się w wodzie, alkoholu i eterze; w słabym kwasie saletrzanym rozpuszcza się i rozkłada, wydając kw. cyanilowy. Z mocnym roztworem potażu lekko ogrzany, wydaje mellanek potassium; lecz nie badano czy, jak inne ciała halojdowe, tworzy przytém kw. kwasorodowy.

Mellan mocno żarzony, rozkłada się na 3 ob. cyanu i ob. azotu; z potassium łączy się bezpośrednio z fenomenem ognia. Z wodorem wydaje mellanek wodoru. Z jodku i bromku potassium, w wyższej temperaturze wydziela brom i jod; rozkłada także i rodanek potassium; lecz rodan jako nielotny nie odchodzi ale się rozkłada. Związki mellanu z ciałami niemetalicznymi, jeszcze nie są znane.

178. Oprócz cyanu i mellanu, są jeszcze inne radykale potrójne, z węgla, azotu i siarki złożone; tudzież poczwórne, węgiel, azot, siarkę i wodor zawierające, dotąd nieodosobnione; lecz znamy ich połączenia z wodorem, które mają własności kwasów, podobnie jak odpowiednie związki halojdowe. Tu należą: *rodan*, *xantan*, *rubean* i *flavean*.

Mieszanina 2 cz. suchego cyanku żółtego, z 1 cz. kwiatu siarki, w naczyniu żelazném słabo żarzona, dopóki nie zaczną się wywiązywać płomienie czerwone: wydaje masę czarną, z której woda wrząca wyciąga związek potassium, z ciałem przez *Liebiga* za *siarkocyjan* (Schwefelcyan) uznaném. Po strąceniu wodnianu żelaza węglaném potażu, roztwór przez parowanie zagęszczony, osadza kryształy *siarkocyanku potassium*, który przez rozpuszczenie w alkoholu, oczyszcza się od nadmiaru węglanu potażu.

Mocny roztwór siarkocyanku potassium, tym sposobem otrzymanego, chciwie połyka chlor przezeń prowadzony; osadza proszek żółty, w dotknięciu delikatny, bez smaku i zapachu, w wodzie alkoholu i eterze nierozpuszczalny. *Liebig* uważał go za radikal, złożony z pierwiastków cyanu (C_2N) i siarki, to jest *siarkocyjan* $= C_2N, S_2$, który był w związku z potassium.

Nowsze doświadczenia okazały, że oprócz siarki i cyanu znajduje się w nim kwasoród i wodor; że ma skład zawikławszy $= C_8N_4H_2S_8O$, którego nie można wyrazić formułą rationalną. Właściwy radikal, C_2NS_2 , dotąd jeszcze nie był oddzielony; lecz ponieważ znany jest w związkach, *Berzelius* nazywa go *rodanem*, dla przypomnienia że z żelazem wydaje związek czerwony; podobnie jak *cyan* wyraża własność tworzenia związków błękitnych. *Siarkocyjanek potassium*, jest *rodankiem* tego metallu.

Rodan wychodząc ze związków z metallami lub wodorem, doznaje rozkładu. Jeżeli nie ma sposobności łączenia się z innymi ciałami; część węgla i wodoru wchodzi w nowe związki, cała zaś ilość siarki z resztą pier-

wiastków tworzy *Xantan* (C_2NS_3) radikal złożony, w siarkę bogatszy, dotąd także nieodosobniony.

Rubean, flavean, ferrocyan, ferridocyan, tworzą się inną drogą, jak to przy związkach okażemy.

Bor i Krzemno (Silicium). (*)

179. Obadwa znajdujemy w naturze tylko ukwasorodnione. *Krzemno* wydaje kw. krzemieny (krzemionka SiO_3), ciało na kuli ziemskiej obfite; z niego bowiem powstaje kwarc, kryształ górny, krzemień, opal, piaskowiec, piasek i t. d. Rozmaite minerały (feldspat, mika i wiele innych), są krzemianami glinki, potażu, wapna i t. d. *Bor* jest nierównie mniej pospolity; jako kwas boryczny (BO_3), w związku z sodą wydaje borax; w innych minerałach znajduje się rzadko i skąpo.

Obadwa są proszkowate, bez zapachu, smaku i blasku; *krzemno*, brunatno-czerwone mocno smoli; *bor*, ciemno-brunatny z odcieniem zielonawym. Nie przewodzą elektryczności, są nietopliwe. Bez przystępu powietrza żarzone, ściągają się, nabywają koloru ciemniejszego, większej ciężkości gatunkowej (w kw. siarczanym toną) i innych własności chemicznych. Przed wypaleniem ogrzane w powietrzu lub kwasorodzie, łatwo się palą; bor silnie wyrzuca iskry; krzemno zostaje w części niespalone, ponieważ na powierzchni jego

(*) Przyjmuje wyraz *krzemno*, ponieważ wyrażenie *silicium*, jest niedogodnym dla nomenklatury w oznaczeniu jego związków z metallami. Nie możemy powiedzieć np. *sylicek żelaza*, lecz *krzemionek* albo *krzennek żelaza*, jest dosyć dobrym wyrażeniem.