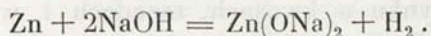


czan ZnSO_4 i wydzielając wodór; w wyższych temperaturach natomiast wydziela się siarkowodór oraz dwutlenek siarki. Wodne roztwory wodorotlenku potasu oraz sodu również rozpuszczają cynk metaliczny, wydzielając wodór i tworząc cynkany, np.:



Woda deszczowa atakuje cynk już w zwykłej temperaturze i to tem energiczniej, im bardziej jest on zanieczyszczony domieszkami innych metali. Suche powietrze prawie zupełnie nań nie działa, natomiast powietrze wilgotne, zwłaszcza zawierające dwutlenek węgla, atakuje jego powierzchnię, tworząc zasadowy węglan cynku, ściśle przylegający do metalu.

W związkach chemicznych cynk występuje wyłącznie jako pierwiastek dwuwartościowy. Roztwory soli cynku w wodzie są naogół w dużym stopniu zdysocjowane. Okazują one tendencję do tworzenia kompleksów własnych (asocjacji), zwłaszcza w roztworach stężonych. Jony cynku tworzą z łatwością zarówno zespolone kationy typu $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$, jak i zespolone aniony jak np. ZnO_2^{2-} , $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ i t. p.

E. Tlenek cynku. Przez spalenie cynku w wysokiej temperaturze powstaje *tlenek cynku*, ZnO . Jest to biały proszek bezpostaciowy, praktycznie nietopliwy. Tworzy się on w wielkich ilościach w hutach cynkowych podczas wytopiania cynku i stosuje w malarstwie olejnym jako t. zw. biel cynkowa. Występuje on również w przyrodzie w postaci krystalicznej jako minerał, zwany cynkitem. Tlenek cynku jest bardzo trudno-rozpuszczalny w wodzie, rozpuszcza się natomiast dość obficie w roztworach wodorotlenków potasowców.

⊗ Chemicznie czysty tlenek cynku, otrzymany przez prażenie węglanu cynku ZnCO_3 , używany jest w kosmetyce, jako szminka, i w medycynie, jako proszek do przysypywania ran (»flores zinci«) oraz jako część składowa maści i plastrów (np. leukoplastu). ⊗

F. Wodorotlenek cynku, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ otrzymuje się zazwyczaj przez strącanie roztworów soli cynkowych zapomocą wodorotlenku sodu. Jest on rozpuszczalny zarówno w kwasach, jak i w nadmiarze zasady. Rozpuszcza się on również w roztworach amonjaku wskutek tworzenia soli zespolonych, wyprowadzających się od zasady zespolonej $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$. W czystej wodzie jest on natomiast trudno-rozpuszczalny. Pod

względem chemicznym wodorotlenek cynku jest więc związkiem amfoterycznym, tworzy bowiem sole zarówno z silnymi kwasami jak i z silnymi zasadami. Charakter jego kwasowy występuje jednak w stopniu bardzo słabym. Rozpuszczanie się wodorotlenku cynku w kwasach, zasadach i w amonjaku odbywa się w myśl następujących równań:

- 1) w kwasach: $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{++} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 2) w zasadach: $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ZnO}_2^{--} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 3) w amonjaku: $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{++} + 2\text{OH}^-$

Jedna cząsteczka $\text{Zn}(\text{OH})_2$ rozpuszcza się zaledwie w czterokrotnym nadmiarze stężonego ługu sodowego. Roztwory te wydzielają podczas rozcieńczania zpowrotem nierozpuszczalny $\text{Zn}(\text{OH})_2$. To samo zachodzi podczas ich ogrzewania jak również przy zadaniu roztworem chlorku sodu. W roztworach tych mamy do czynienia z cynkanami: $\text{Zn}(\text{ONa})_2$, względnie $\text{Zn}(\text{OH})(\text{ONa})$.

G. Nadtlenek cynku. Cynk tworzy ponadto z tlenem drugi związek, którego skład odpowiada wzorowi ZnO_2 . Jest to związek, o charakterze nadtlenowym, posiadający budowę wyrażającą się wzorem $\text{Zn} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$.

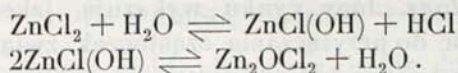
H. Siarczek cynku, ZnS jest jedną z najważniejszych rud cynkowych. W przyrodzie występuje on w dwóch postaciach polimorficznych, jako blenda cynkowa, krystalizująca w układzie regularnym oraz jako wurtzyt, tworzący kryształy heksagonalne. Otrzymany na drodze mokrej przez strącenie roztworów soli cynkowych siarkowodorem albo siarczkiem amonowym zawiera stale wodę. Siarkowodór strąca go z roztworów soli tylko w obecności octanów, całkowicie zaś tylko po dostatecznym rozcieńczeniu roztworu.

⊗ Przez prażenie bezpostaciowego siarczku cynku, zawierającego nieznaczne domieszki chlorków alkalicznych i chlorku magnezu, otrzymuje się heksagonalne kryształiki wurtzytu. Ten sztuczny minerał, znany pod nazwą »blendy Sidota«, fosforyzuje po uprzednim naświetleniu. Zdolność ta wywołana jest obecnością w blendzie Sidota niesłychanie drobnych domieszek metali ciężkich, miedzi lub manganu (mniej niż 10^{-4}). Blenda ta fosforyzuje nadzwyczaj silnie pod działaniem pro-

mieni alfa substancji promieniotwórczych (por. rozdział V i VI). ☒

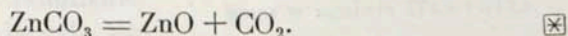
☒ Blenda jest słabym przewodnikiem elektryczności. Pod wpływem naświetlania przewodnictwo jej wzrasta jednak kilkaset razy. ☒

I. Chlorek cynku. Z połączeń cynku z chlorowcami najważniejszy jest *chlorek*, ZnCl_2 . W bezwodnym stanie jest to biała masa drobnokrystaliczna; topi się ona w temperaturze 365° . Chlorek cynku jest bardziej higroskopijny niż pięciotlenek fosforu. W wodzie rozpuszcza się obficie (100 cz. H_2O rozpuszcza w 20° — $81,19$ cz. ZnCl_2), a z tych roztworów wykrystalizowuje, zależnie od warunków temperatury z 1, $1\frac{1}{2}$, 2, $2\frac{1}{2}$, 3 i 4-ma cząsteczkami wody. Wodne roztwory są silnie zhydrolizowane i wykazują kwaśną reakcję. Podczas odparowywania w podwyższonej temperaturze ulegają one hydrolitycznemu rozkładowi na sole zasadowe:



Ten sam tlenochlorek Zn_2OCl_2 otrzymuje się również przez działanie tlenku cynku na stężone roztwory chlorku cynku i używa się jako cement do plombowania zębów. Wodne roztwory chlorku służą na większą skalę jako środek dezynfekcyjny do konserwacji drzewa, w szczególności podkładów kolejowych. Roztwory stężone stanowią środek silnie odwadniający, stosowany w preparatyce organicznej do wywoływania reakcji kondensacyjnych. Podczas ostatniej wojny światowej stosowano chlorek cynku do wytwarzania sztucznych dymów.

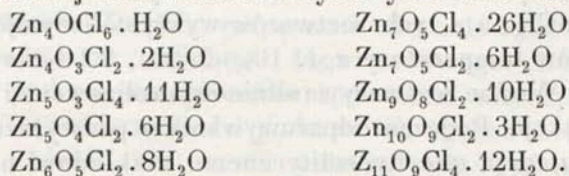
☒ *J. Węglan cynku* ZnCO_3 występuje w przyrodzie w czystej postaci, jako spat cynkowy czyli galman. Przez strącanie roztworów soli cynkowych węglanami potasowców otrzymuje się zawsze sole zasadowe, powstałe wskutek hydrolizy normalnego węglanu cynku. Węglan cynku zaczyna dysocjować już w temperaturze 150° i zamienia się przez prażenie na czysty tlenek cynku podług równania:



K. Siarczan cynku. Z pozostałych prostych soli cynku zasługuje jeszcze na wzmiankę siarczan ZnSO_4 , krystalizujący z wodnych roztworów z siedmioma cząsteczkami wody krystalizacyjnej jako t. zw. witrjol biały, izomorficzny z odpowied-

niemi siarczanami siedmiowodnemi magnezu, żelaza i manganu. Używa się go w przemyśle włókienniczym a także w medycynie, jako środka dezynfekcyjnego oraz ściągającego.

L. Sole zasadowe. Jako słaba zasada dwuwartościowa wodorotlenek cynku wykazuje zdolność tworzenia szeregu licznych soli zasadowych, otrzymywanych zazwyczaj przez rozcieńczanie albo ogrzewanie amonjakalnych roztworów soli normalnych, a także przez działanie na nie ZnO , CuCO_3 i t. p. Ażeby dać pojęcie o mnogości i różnorodności tych soli, przytaczamy poniżej zestawienie samych tylko tlenochlorków:



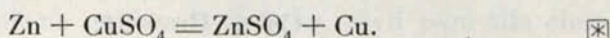
M. Sole zespolone. Jony cynku wykazują, jakśmy już zaznaczyli, zdolność do przyłączania cząsteczek związków obojętnych i tworzenia z nimi katjonów zespolonych typu $[\text{Zn} \cdot (\text{R})_n]^+$. Są to katjony zasad znacznie silniejszych od wodorotlenku $\text{Zn}(\text{OH}_2)$. Liczba przyłączonych cząsteczek wynosi najczęściej 2, a co najwyżej 6 na 1 atom cynku. Z tej kategorii soli zespolonych zasługują przede wszystkim na uwagę sole cynkoaminowe. Tak np. chlorek cynku tworzy z amonjakiem następujące sole zespolone: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)]\text{Cl}_2$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ oraz $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$. Wszystkie te sole są bardzo higroskopijne i rozpuszczają się na powietrzu. Analogiczne zespoły tworzą z amonjakiem również inne sole cynku. Chlorek cynku tworzy związki zespolone nie tylko z amonjakiem i z innymi związkami o charakterze słabo zasadowym, tworząc zespolone katjony, ale również przyłącza on cząsteczki kwasów, z którymi tworzy anjony zespolone, jak np. $\text{H}(\text{ZnCl}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}(\text{Zn}_2\text{Cl}_5) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i t. p. Zwłaszcza do typowych zespolonych związków należą połączenia cyjanku cynku z cyjankami potasowców, np. powszechnie znany $\text{K}_2 \text{Zn}(\text{CN})_4$.

3. TEORIA OSMOTYCZNA OGNIW GALWANICZNYCH.

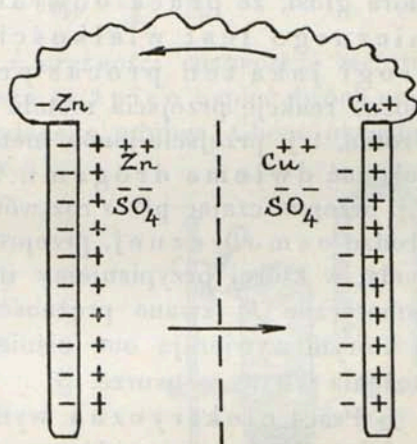
⊗ *A. Ogniwa galwaniczne.* Cynk, jako metal o ujemnem napięciu elektrycznem, wchodzi w skład szeregu ogniw galwanicznych. Poczynając od historycznego ogniwa Volty, skła-

dającego się z cynku i z miedzi, zanurzonych w rozcieńczonym kwasie siarkowym, wszystkie niemal ogniwa, stosowane w praktyce, zawierają cynk, jako anodę. ☒

☒ Zatrzymamy się tu nieco dłużej na ogniwie Daniella, które tem się różni od wielu innych ogniw galwanicznych, że jest ogniwem odwracalnym, ponieważ zarówno procesy chemiczne, jak i procesy elektryczne, zachodzące w nim dają się odwrócić. Ogniwo Daniella, przedstawione na rys. 133, składa się z dwóch płytek metalowych, cynkowej i miedzianej, zanurzonych w roztworach ich soli. Płytkę cynkową znajduje się w roztworze ZnSO_4 , płytkę miedzianą w roztworze CuSO_4 , oba roztwory są oddzielone od siebie porowatą przegrodą, wytworzoną przez ścianę glinianego cylindra. Z chwilą zamknięcia ogniwa rozpoczyna się reakcja chemiczna, której bilans ogólny możemy wyrazić zapomocą następującego równania:



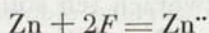
☒ Od cynkowej elektrody odrywają się dodatnie jony Zn^{++} : wskutek tego elektroda ta ładuje się ujemnie, roztwór zaś ładuje się dodatnio. Na elektrodzie miedzianej wyładowują się dodatnie jony Cu^{++} , dzięki czemu elektroda miedziana ładuje się dodatnio, elektrolit zaś — ujemnie. Jeżeli ogniwo jest otwarte, oba te procesy wkrótce się przerywają, powstaje bowiem stan pewnej równowagi statystycznej wskutek tego, że w jednostce czasu powstaje tyleż jonów, ile się wyładowuje. Jeżeli natomiast ogniwo jest zamknięte, jak to pokazano na rys. 133, wówczas nadmiar ładunków dodatnich, powstających na elektrodzie miedzianej, spływa w obwodzie zewnętrznym do cynku, podczas kiedy jednocześnie nadmiar ładunków ujemnych, powstających na elektrodzie cynkowej, płynie w kierunku odwrotnym. W ten sposób otrzymujemy w obwodzie zewnętrznym



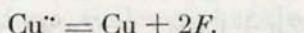
Rys. 133.

Schemat powstawania prądu elektrycznego w ogniwie Daniella.

prąd elektryczności dodatniej, skierowany od miedzi do cynku. Prąd elektryczny wewnątrz elektrolitu posiada ten sam kierunek, ponieważ dodatnie jony Zn^{++} poruszają się w kierunku miedzi, ujemne zaś jony SO_4^{--} — w kierunku odwrotnym. W wyniku tych rozważań możemy rozbić proces chemiczny, odbywający się w ogniwie Daniella, na dwa procesy cząstkowe. Na elektrodzie cynkowej obojętne atomy cynku zamieniają się na jony Zn^{++} , jednocześnie zaś elektroda ładuje się ujemnie (czyli staje się anodą):



(F oznacza ładunek dodatni jednowartościowego jonu, czyli 96 490 kulombów). Na elektrodzie miedzianej natomiast wydobywają się dodatnie jony Cu^{++} , sama elektroda pobiera ładunek dodatni (czyli staje się katodą):



Ponieważ oba te procesy możemy uważać za odwracalne, przeto możemy zastosować do nich drugą zasadę termodynamiki, która głosi, że praca odwracalnego procesu izotermicznego jest wielkością stałą, niezależną od drogi jaką ten proces przebył. W danym przypadku można reakcję przejścia metalu w stan jonowy i reakcję odwrotną, t. j. przejście jonów metalu w stan obojętnych atomów dokonać dwiema drogami: 1) na drodze elektrycznej, t. j. przepuszczając przez roztwór prąd elektryczny, albo 2) na drodze osmotycznej, przeprowadzając jony metalu z elektrody, w której przypisujemy im pewne określone ciśnienie osmotyczne P (zwane prężnością roztwórczą), do roztworu, w którym wywierają one ciśnienie osmotyczne p , zależne od stężenia ich w roztworze. ☒

☒ Praca elektryczna wynosi na jeden mol jonów, posiadających wartościowość n , na podstawie prawa Faradaya:

$$A_e = \pi \cdot n \cdot F, \quad (1)$$

(jeżeli π oznacza napięcie elektryczne danej elektrody względem roztworu. F — stałą Faradaya, czyli 96 490 kulombów). Praca osmotyczna zaś, odpowiadająca przejściu tej samej ilości jonów z elektrody do roztworu, wyniesie:

$$A_o = RTn \frac{P}{p}, \quad (2)$$

(jeżeli R jest stałą gazową $= 83,16 \cdot 10^6$ jednostek bezwzględnych, T = temperatura bezwzględna, P = prężność roztworczy metalu i p = ciśnienie osmotyczne jego jonów w roztworze). ☒

☒ Ponieważ praca w obu wypadkach ma być jednakowa, czyli $A_e = A_o$, przeto

$$\pi \cdot n \cdot F = R \cdot T \ln \frac{P}{p} \text{ czyli } \pi = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{P}{p}. \quad (3)$$

Po podstawieniu zaś odpowiednich liczb, zamianie logarytmów naturalnych na dziesiętne i zamianie jednostek bezwzględnych na jednostki praktyczne,

$$\pi = \frac{83,16 \cdot 10^6 \cdot 2,303 \cdot T}{10^8 \cdot 9650 \cdot n} \log \frac{P}{p} = \frac{1,985 \cdot 10^{-4} \cdot T}{n} \log \frac{P}{p} \text{ wolt}. \quad (4)$$

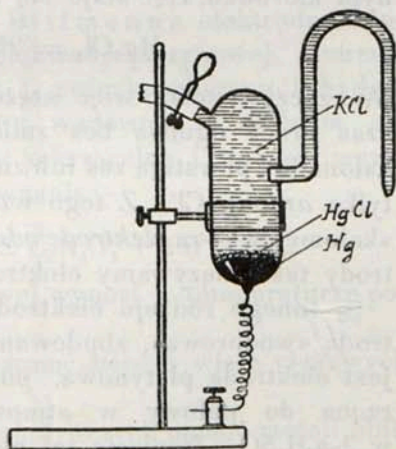
Ogólne zaś napięcie ogniwa Daniela, czyli jego siła elektrobodźcza π stanowić będzie różnicę napięć pojedynczych cynku i miedzi, czyli:

$$\pi = \pi_1 - \pi_2 = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \left(\log \frac{P_1}{p_2} - \log \frac{P_2}{p_2} \right). \quad (5)$$

☒ *B. Pojedyncze napięcia i prężności roztwórcze metali.* Ze wzoru (5) otrzymujemy zawsze różnice napięć dwóch metali, stanowiących elektrody badanego ogniwa. Chcąc określić napięcie pojedynczej elektrody względem elektrolitu, musimy uznać pewną elektrodę za normalną, aby przez kombinowanie jej z innymi elektrodami móc oznaczyć napięcia pojedyncze tych ostatnich. ☒

☒ W praktyce stosowane są dwie elektrody normalne: elektroda »kalomelowa« Ostwalda i elektroda »wodorowa« Nernsta. ☒

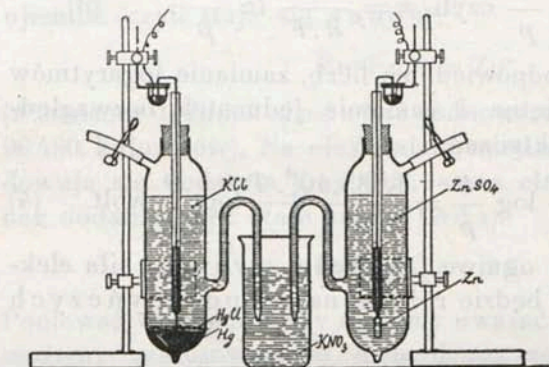
☒ Elektroda kalomelowa, pokazana na rys. 134, zawiera na dnie naczynia, do którego wprowadzony jest drucik platynowy, warstwę rtęci, nad rtęcią zaś



Rys. 134.

Kalomelowa elektroda W. Ostwalda.

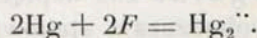
roztwór KCl (0,1 - normalny), w którym znajduje się pewna ilość Hg_2Cl_2 w postaci zawiesiny. Napięcie tej elektrody względem elektrolitu wynosi podług Ostwalda 0,613 volt. w temperaturze 18^{01}). Podczas pomiarów łączymy elektrodę kalomelową z elektrodą »badaną« w sposób, podany na rys. 135. Jeżeli rtęć w tem zestawieniu jest *anodą*, wówczas procesy chemiczne, odbywające się w elektrodzie kalomelowej, dają się wyrazić



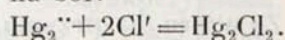
Rys. 135.

Kalomelowa elektroda w połączeniu z elektrodą »badaną«.

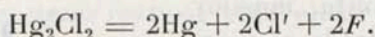
zapomocą równań następujących. Rtęć rozpuszcza się w roztworze anodowym (podobnie jak cynk w ogniwie Daniela) i przetwarza się w jony Hg_2^{++} :



W obecności jonów Cl' powstaje natychmiast nierozpuszczalna sól:



Jeżeli natomiast prąd płynie w badanym ogniwie w odwrotnym kierunku, rtęć staje się *katodą*, i kalomel ulega redukcji:

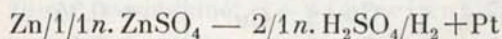


W rzeczywistości więc stężenie jonów Hg_2^{++} pozostaje podczas pracy ogniw bez zmiany (wskutek nierozpuszczalności kalomelu), powstają zaś lub znikają (zależnie od kierunku prądu) tylko *aniony* Cl' . Z tego względu możemy uważać elektrodę »kalomelową« za *elektrodę odwracalną względem anjonu*. Elektrody takie nazywamy elektrodami »drugiego rodzaju«. ☒

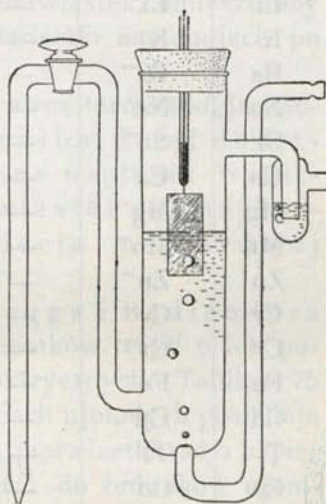
☒ Innego rodzaju elektrodę zaproponował Nernst. Elektroda »wodorowa«, zbudowana w sposób, podany na rys. 136, jest elektrodą platynową, pokrytą czernią platynową i zanurzoną do połowy w atmosferze wodoru, do połowy zaś w 2-n. H_2SO_4 . Napięcie tej elektrody Nernst przyjmuje do-

¹⁾ Na podstawie obliczeń, dokonanych na podstawie badań zjawisk elektrowłoskowatości.

wolnie za 0. Wiadomo, że wodór rozpuszcza się w platynie. Roztwór wodoru w platynie działa podobnie do elektrody »wodorowej«, tworząc i pochłaniając jony H^+ . Mierzac napięcia innych metali w roztworach ich jonów względem normalnej elektrody wodorowej, możemy więc bezpośrednio oznaczyć pojedyncze napięcia wszystkich metali (a nawet pewnych metaloidów). A więc siła elektrobodźcza ogniwa, zbudowanego podług schematu:



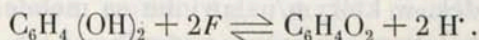
wynosi — 0,76 volt. Ponieważ napięcie elektrody wodorowej przyjęliśmy za 0, przeto napięcie cynku w układzie Nernsta wynosi — 0,76 volt. W ten sposób otrzymane zostały napięcia pojedynczych pierwiastków, podane w tablicy 75 (str. 408). Napięcie $1/10$ -normalnej elektrody kalomelowej Ostwalda wynosi w układzie »wodorowym« Nernsta: + 0,337 volt. w temperaturze od 0° do 30° .



Rys. 136.

Elektroda wodorowa
Nernsta.

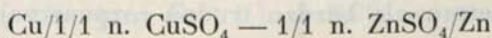
⊗ Jako trzecia normalna elektroda została zastosowana przez Biilmanna elektroda »chinhydronowa«. Składa się ona z elektrody platynowej, zanurzonej w roztworze chinhydronu, t. j. związku chinonu i hydrochinonu. Chinon pochłania jony wodorowe i odlenia się do hydrochinonu. Reakcja ta jest odwracalna i daje się wyrazić zapomocą następującego równania:



Napięcie elektrody chinhydronowej wynosi w temperaturze pokojowej: + 0,6191 volt. ⊗

⊗ Z tablicy 75 możemy wyciągnąć bardzo wiele ciekawych wniosków:

1) Możemy na podstawie pojedynczych napięć metali obliczyć siłę elektrobodźczą jakiegokolwiek ogniwa galwanicznego, np. ogniwa Daniella, zbudowanego podług schematu





TABLICA 75.

Normalne napięcia pierwiastków ($H_2/H^+ = 0$).

Pierwia- stek	Jon	Napięcie w volt.	Pierwia- stek	Jon	Napięcie w volt.
Li	Li ⁺	— 3,02	H ₂	H ⁺	± 0,00
K	K ⁺	— 2,92	Sb	Sb ³⁺	+ 0,1
Ba	Ba ²⁺	— 2,8	Bi	Bi ³⁺	+ 0,2
Na	Na ⁺	— 2,71	As	As ³⁺	+ 0,3
Sr	Sr ²⁺	— 2,7	Cu	Cu ²⁺	+ 0,34
Ca	Ca ²⁺	— 2,5	Co	Co ³⁺	+ 0,4
Mg	Mg ²⁺	— 1,55	Cu	Cu ⁺	+ 0,52
Mn	Mn ²⁺	— 1,0	Tl	Tl ³⁺	+ 0,72
Zn	Zn ²⁺	— 0,76	Ag	Ag ⁺	+ 0,80
Cr	Cr ²⁺	— 0,6	2Hg	Hg ₂ ²⁺	+ 0,80
Cr	Cr ³⁺	— 0,5	Hg	Hg ²⁺	+ 0,86
Fe	Fe ²⁺	— 0,43	Au	Au ³⁺	+ 1,3
Cd	Cd ²⁺	— 0,40	Au	Au ⁺	+ 1,5
Tl	Tl ⁺	— 0,33			
Co	Co ²⁺	— 0,29	S	S'	+ 0,55
Ni	Ni ²⁺	— 0,22	J ₂	2J'	+ 0,54
Pb	Pb ²⁺	— 0,12	Br ₂	2Br'	+ 1,08
Sn	Sn ²⁺	— 0,10	Cl ₂	2Cl'	+ 1,36
Fe	Fe ³⁺	— 0,04	F ₂	2F'	+ 1,9 ☒

Dla ogniwa Daniella, otrzymamy wówczas na podstawie tablicy 75 siłę elektromotoryczną:

$$\pi = 0,34 - (-0,76) = + 1,10 \text{ volt.}$$

Liczba ta zgadza się doskonale z wynikiem doświadczenia. ☒

☒ 2) Porządek, w którym ustawione są metale w tablicy 75, odpowiada, jak łatwo zauważyć, porządkowi ich powinowactw względem pierwiastków ujemnych, np. względem chlorowców lub tlenu. A więc pewne metale, umieszczone w powyższym szeregu: Li, K, Ba, Na, Sr i Ca rozkładają z łatwością wodę już w zwykłej temperaturze. Pierwiastki, znajdujące się w środku tablicy, jak np. Zn, Cr, Fe, i Cd nie rozkładają wody, ale rozpuszczają się w kwasach. Ostatnie zaś metale: Ag, Hg, Au, Pt, są metalami szlachetnymi. Nietylko nie utleniają się one na powietrzu ale bardzo trudno rozpuszczają się w kwa-

sach. Z roztworów ich soli zostają one wypierane przez wodór. Wreszcie ostatnie miejsca w tablicy 75 zajmują metaloidy: S, J₂, Br₂, Cl₂ i F₂, które tworzą w roztworach anjony. Porządek, w jakim są one uszeregowane, odpowiada również wzrostowi ich powinowactwa względem wodoru i metali. ☒

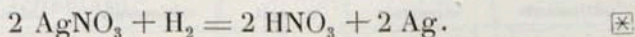
☒ 3) Zauważyć możemy, że każdy pierwiastek, umieszczony w tablicy 75, wypiera wszystkie pierwiastki następujące po nim z roztworów ich soli. ☒.

☒ 4) Uwzględniając powszechnie używaną terminologję, możemy powiedzieć: że pierwiastki najbardziej dodatnie posiadają najbardziej ujemne napięcia względem roztworów ich jonów, pierwiastki zaś najbardziej ujemne posiadają napięcia najbardziej dodatnie. ☒

☒ Możemy więc za przykładem Abegga i Bodlåndera mówić o »elektropowinowactwie« pierwiastków, czyli o ich powinowactwie względem ładunków elektrycznych. Tablica 75 przekonywa nas, że pierwiastki o napięciach ujemnych posiadają powinowactwo do ładunków dodatnich, pierwiastki zaś o napięciach dodatnich posiadają powinowactwo do ładunków ujemnych. ☒

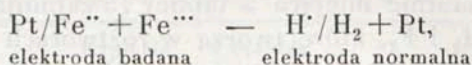
☒ 5) Wodór, którego normalne napięcie Nernst przyjął dowolnie za zero, zajmuje środkowe miejsce w tablicy napięć. Zgodnie z tem początkowe człony szeregu, np.: K, Na, Ca wypierają wodór z wody — pomimo bardzo małego stężenia jonów wodorowych w wodzie. Dalsze pierwiastki, np. Mg, Zn, Cr, Fe nie mogą coprawda rozkładać wody, ale rozkładają kwasy, wydzielając wodór w stanie gazowym. Pierwiastki, posiadające napięcia dodatnie, np. Sb, Bi, As, rozpuszczają się tylko w bardzo stężonych kwasach. Wreszcie ostatnie człony szeregu metali: Ag, Au, Pt nie tylko nie wypierają wodoru z kwasów, ale przeciwnie same zostają wypierane z roztworów ich soli przez wodór. ☒

☒ Jako przykład, możemy przytoczyć tu działanie odtleniające wodoru na AgNO₃, zbadane przez Beketowa,

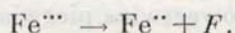


☒ *C. Elektrody utleniająco-odtleniające.* Jeżeli do roztworu, zawierającego jony jednego i tego samego metalu o różnej wartościowości (np. jony Fe⁺⁺⁺ i jony Fe⁺⁺), wprowadzimy ele-

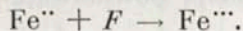
ktrodę platynową, połączoną z elektrodą normalną według schematu:



wówczas elektroda platynowa wykaże pewne napięcie względem roztworu, zawierającego jony o różnej wartościowości. Taką elektrodę nazywamy utleniającą—odtleniającą. Napięcie to może być dodatnie lub ujemne, t.j. skierowane ku roztworowi lub też ku elektrodzie platynowej. W pierwszym przypadku prąd w elektrolicie będzie skierowany od elektrody normalnej ku elektrodzie badanej, która będzie katodą,— w drugim przypadku zaś kierunek prądu będzie przeciwny, i elektroda badana będzie anodą. Ponieważ na katodzie jony metalu oddają swój ładunek dodatni, przeto w pierwszym przypadku elektroda będzie odtleniającą, zgodnie z schematem reakcji:



Jeżeli natomiast badana elektroda będzie anodą, wówczas jony metalu będą pobierały ładunki dodatnie, zgodnie z schematem reakcji odwrotnej:



⊗ W ogólności zatem elektroda, zanurzona w roztworze, który—zależnie od warunków—może działać zarówno utleniająco, jak i odtleniająco, posiadać będzie pewne napięcie, którego wielkość daje się obliczyć na podstawie ogólnego wzoru Nernsta. Jeżeli np. roztwór badany zawiera zarówno jony Fe^{+++} , jako też jony Fe^{++} i jeżeli stężenie jonów Fe^{+++} w roztworze oznaczmy przez c_1 a stężenie jonów Fe^{++} przez c_2 , wówczas napięcie utleniająco-odtleniające elektrody względem roztworu wyniesie:

$$\pi = \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2}.$$

W tablicy 76 podane są niektóre napięcia utleniająco-odtleniające (oxydoredukcyjne). ⊗

⊗

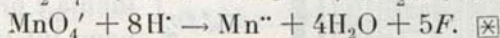
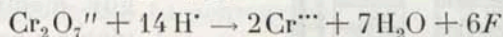
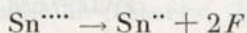
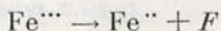
TABLICA 76.

Stopień odtlenienia	Stopień utlenienia	Napięcie w volt.	Stopień odtlenienia	Stopień utlenienia	Napięcie w volt.
Cu ⁺	Cu ⁺⁺	+ 0,18	Hg ⁺	Hg ⁺⁺	+ 0,92
Sn ⁺⁺	Sn ⁺⁺⁺	+ 0,20	Tl ⁺	Tl ⁺⁺⁺	+ 1,21
Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	+ 0,75	Co ⁺⁺	Co ⁺⁺⁺	+ 1,8
Fe(CN) ₆ ^{'''}	Fe(CN) ₆ ^{'''}	+ 0,40	Pb ⁺⁺	Pb ⁺⁺⁺	+ 1,8 ⊗

⊗ Na podstawie powyższych danych otrzymujemy nowe określenie substancji odtleniających i utleniających, oparte na teorii jonowej ogniw galwanicznych. ⊗

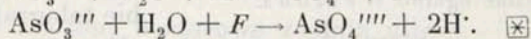
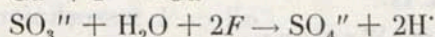
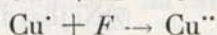
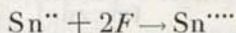
⊗ Utleniaczami nazywamy substancje, których jony zmniejszają swój ładunek dodatni albo zwiększają ujemny. ⊗

⊗ Przykłady:



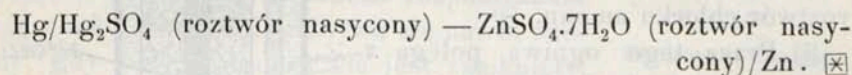
⊗ Odtleniaczami nazywamy substancje, których jony zwiększają swój ładunek dodatni albo zmniejszają ujemny. ⊗

⊗ Przykłady:



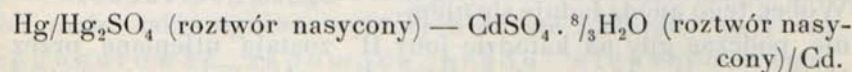
⊗ *D. Ognia normalne.* Do pomiarów napięć ogniw elektrycznych używa się »ogniw wzorcowych«, których napięcia są dokładnie oznaczone i stałe. Takie ogniwa nazywamy normalnymi. Najbardziej rozpowszechnione są 2 typy ogniw normalnych: Clarka i Westona. ⊗

⊗ Ogniwo Clarka zbudowane jest według następującego schematu:



⊗ Siła elektrobodźcza ogniwa Clarka wynosi 1,428 wolt. w temperaturze 15°. Jest ona jednak w pewnych granicach zmienna — zależnie od zmian temperatury. ⊗

⊗ Ogniwo Westona (rys. 137) jest zbudowane według następującego schematu:



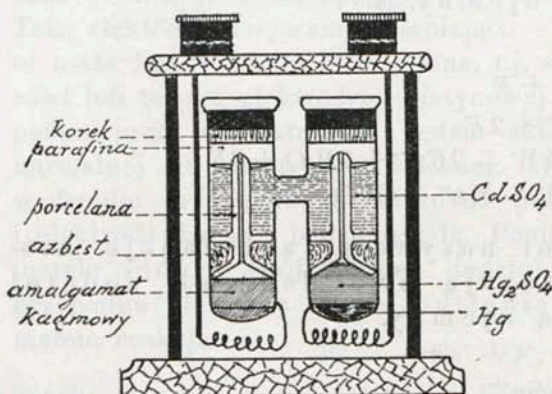
Siła elektrobodźcza ogniwa Westona zależy w znacznie

mniej szym stopniu od temperatury. W temperaturze pokojowej wynosi ona: 1,0186 volt. ☒

☒ *E. Ogniwa galwaniczne jako źródła prądu elektrycznego.* Wspaniały rozwój elektrotechniki w drugiej połowie ubiegłego stulecia wyparł niemal zupełnie ogniwa galwaniczne z użycia. Są one

jednak używane do-
tąd z powodzeniem,
zwłaszcza zaś wtedy,
gdy mamy do czy-
nienia z prądami słabymi, lub też gdy cho-
dzi o nagromadze-
nie i przechowy-
wanie znacznych
ilości energii elek-
trycznej. ☒

☒ Najbardziej rozpo-
wszechnione (w służ-
bie telegraficznej, te-
lefonicznej i w radjofonji)



Rys. 137.

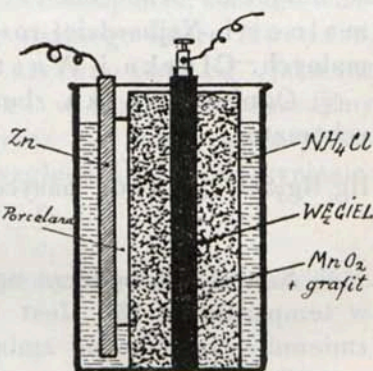
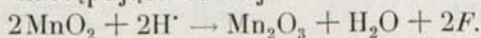
Normalne ogniwo Westona.

jest ogniwo Leclanché'a (rys. 138). Anodą tego ogniwa jest płytka cynkowa, katodą zaś grafit (albo węgiel »retortowy«, przewodzący prąd). Dla zwiększenia napięcia otacza się katodę węglową mieszaniną tłuczonego węgla z dwutlenkiem manganu MnO_2 . Otrzymujemy w ten sposób elektrodę »utleniającą«. Elektrolitem jest 20% roztwór chlorku amonu. ☒

☒ Praca tego ogniwa polega na tem, że cynk tworzy na anodzie kationy Zn^{++} , które łączą się z kationami amonowemi, tworząc kationy zespolone soli aminocynkowej:



Wobec tego anoda ładuje się ujemnie, podczas gdy na katodzie jony H^+ zostają utleniane przez MnO_2 na wodę. Mamy więc elektrodę utleniającą, w której odbywa się następująca reakcja:



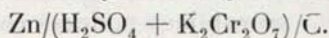
Rys. 138.

Ogniwo Leclanché'a.

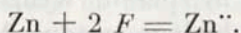
Katoda ładuje się więc dodatnio, i nadmiar ładunków spływa przez zamknięty obwód ku anodzie. ☒

☒ Ogniwu Leclanché'a posiada napięcie 1,45 volt i odznacza się wielką stałością i małym oporem wewnętrznym. Z tego względu ogniwa te są bardzo rozpowszechnione. T. zw. »suche ogniwa« są właściwie ogniwami typu Leclanché'a. Elektrolit, (roztwór chlorku amonu) zawarty jest w porowatej masie gipsowej albo w koloidalnym roztworze mąki. ☒

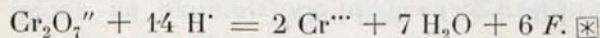
☒ Oprócz dwutlenku manganu używane są w ogniwach również inne »depolaryzatory«. Jako przykład »depolaryzatorów« ciekłych przytoczymy tu »chromowe ogniwo Bunsena«. Podobnie jak w ogniwie Leclanché'a, anodą jest cynk, a katodą — grafit lub węgiel retortowy. Elektrolit zaś zawiera roztwór dwuchromianu potasu albo sodu w kwasie siarkowym. Schemat więc tego ogniwa, przedstawionego na rys. 139, jest następujący:



Proces chemiczny na anodzie polega na reakcji:

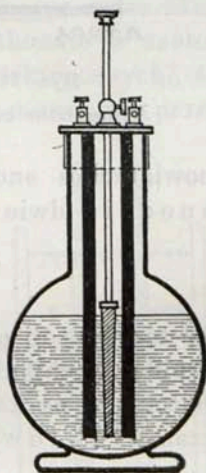


Na katodzie zaś jony wodorowe zostają utlenione przez anjony kwasu chromowego $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$:



☒ Napięcie ogniwa chromowego jest znacznie większe niż ogniwa Leclanché'a (powyżej 2 volt.), opór zaś wewnętrzny znacznie mniejszy. Stronę ujemną tego ogniwa stanowi jednak to, że proces rozpuszczania się cynku na anodzie odbywa się nawet wtedy, gdy obwód ogniwa nie jest zamknięty, czyli kiedy bateria jest nieczynna. ☒

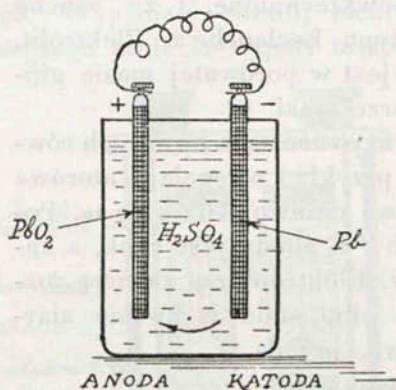
☒ W ogólności jednak każde ogniwo posiada tę wadę, że wchodzące w jego skład materiały wyczerpują się zczasem, poczem ogniwo traci zupełnie swą wartość. Dla zapobieżenia tej ewentualności stosuje się bardzo często w praktyce (szczególnie zaś w tych przypadkach, gdy potrzebne są większe ilości prądu) takie ogniwa, w których zużyte materiały dają się regenerować zapomocą prądu elektrycznego, płynącego w kierunku odwrotnym do tego, w jakim prąd płynął



Rys. 139.
Ogniwo z kwasem chromowym.

w ogniwie podczas jego pracy. Takie ogniwa zwiemy akumulatorami. ☒

☒ Najstarszym i najbardziej rozpowszechnionym do dziś dnia typem akumulatorów jest akumulator ołowiowy. Aku-

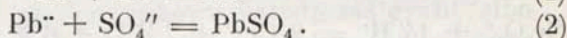


Rys. 140.

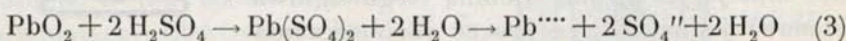
Akumulator ołowiowy.

mulator ten składa się dwóch elektrod ołowianych, z których jedna (katoda) pokryta jest proszkiem dwutlenku ołowiu PbO_2 (rys. 140). Obie elektrody zanurzone są w kwasie siarkowym o najwyższym przewodnictwie (o ciężarze właściwym 1,2). Podczas pracy ogniwa anoda ołowiowa rozpuszcza się w elektrolicie (podobnie, jak cynk w ogniwie Daniela). Ponieważ jednak powstający podczas reakcji siarczan ołowiu jest nierozpuszczalny, przeto wydziela się on na

powierzchni anody w postaci białego osadu. Mamy więc na anodzie dwie reakcje następujące (por. t. I, str. 611):



W ten sposób płytka ołowiowa jest »elektrodą drugiego rodzaju«; pochłania ona anjony i ładuje się ujemnie (str. 406). Natomiast na katodzie PbO_2 tworzy z kwasem siarkowym siarczan ołowiowy, dysocjujący na jony ołowiowe Pb''' :



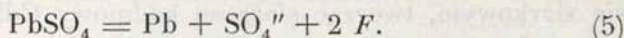
Jony Pb''' są jednak nietrwałe i odtleniają się, ładując katodę dodatnio:



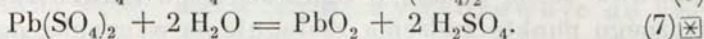
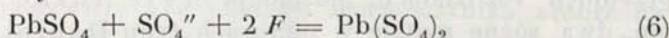
W ten sposób na katodzie znikają jony Pb''' , i powstaje osad siarczanu ołowiawego $PbSO_4$. Siła elektrobodźcza naładowanego akumulatora ołowiowego wynosi 2 wolty. Po spadku napięcia do 1,8 volt., »ładuje« się go prądem o kierunku odwrotnym. Ładowanie ogniwa ma na celu regenerację pierwotnych materiałów. Podczas ładowania odbywają się następujące reakcje. ☒

☒ Na anodzie (która podczas ładowania łączy się z bie-

gunem ujemnym źródła prądu i staje się »katodą«) odbywa się reakcja odtlenienia siarczanu ołowiu:



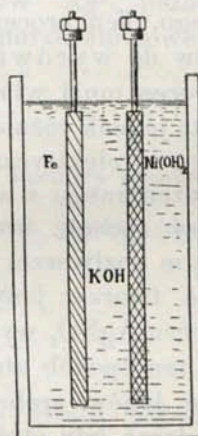
Na katodzie natomiast (która podczas ładowania staje się »anodą«) siarczan ołowiowy utlenia się na dwutlenek ołowiu i kwas siarkowy:



⊗ Akumulator ołowiowy posiada mały opór wewnętrzny (ze względu na doskonałe przewodnictwo kwasu siarkowego). Jest on dość trwały w użyciu i wykazuje doskonałą wydajność zarówno prądu jak i energii (około 90%). Wadę jego stanowi wielki ciężar równoważnikowy ołowiu, który sprawia, że na daną ilość amperogodzin wymagana jest znaczna masa akumulatora. Dlatego akumulatory ołowiowe, doskonałe w zastosowaniu do instalacji nieruchomych (stacyj elektrycznych), są niewygodne w tych przypadkach, kiedy baterje muszą być przenoszone z miejsca na miejsce (w pociągach, samochodach, samolotach i t. p.). Stosuje się wówczas akumulatory o mniejszym ciężarze mas aktywnych. Najbardziej rozpowszechnione są akumulatory niklowe (Edisona) i kadmowe. ⊗

⊗ *Niklowy akumulator* posiada elektrody ze stali niklowej, zaopatrzone w odpowiednie nacięcia, które wypełnia się »masą aktywną«. Anoda zawiera w nacięciach mieszaninę sproszkowanego żelaza i grafitu, podczas gdy katoda zawiera mieszaninę trójtlenku niklu Ni_2O_3 z grafitem. Jako elektrolitu używa się 20%-ego roztworu KOH. Proces wyładowania w akumulatorze niklowym przypomina analogiczny proces w akumulatorze ołowiowym. Żelazo rozpuszcza się na anodzie, tworząc tlenek żelazawy FeO , na katodzie zaś jony wodorowe podczas wyładowania odtleniają tlenek niklu. Podczas ładowania prąd elektryczny wywołuje reakcję odwrotną i regeneruje pierwotne materiały (por. rys. 141). ⊗

⊗ Akumulator kadmowy jest zbudowany podobnie do aku-

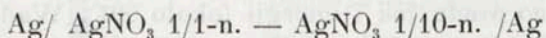


Rys. 141.

Akumulator Edisona.

mulatora ołowiowego, — z tą jednak różnicą, że anoda składa się z kadmu. Podczas wyładowania kadm rozpuszcza się w kwasie siarkowym, tworząc siarczan kadmowy CdSO_4 , który podczas ładowania ulega elektrolizie i wydziela zpowrotem metaliczny kadm. ☒

☒ *F. Ogniwa stężeniowe.* Ogniwa galwaniczne, opisane w poprzednich rozdziałach, posiadają dwie różne elektrody (np. dwa różne metale w ogniwach typu Daniella). Z teoretycznego punktu widzenia zasługują na wzmiankę ogniwa, zawierające dwie jednakowe elektrody, pogrążone w dwóch roztworach jednego i tego samego elektrolitu o różnym stężeniu, np.



Takie ogniwa nazywamy stężeniowemi. ☒

☒ Jakie procesy przebiegają w ogniwach stężeniowych? Wiemy, że podczas zetknięcia dwóch roztworów o niejednakowym stężeniu substancji rozpuszczonej ta ostatnia przenosi się z roztworu bardziej stężonego do roztworu mniej stężonego. Ten proces naturalny, wynikający z dążenia roztworów do wyrównania stężeń, nazywamy »dyfuzją«. Ten sam proces musi właściwie przebiegać w ogniwach stężeniowych, — z tą jednak różnicą, że w tym przypadku proces dyfuzji wykonuje pracę elektryczną. Mechanizm pracy opisanego wyżej ogniwa stężeniowego z azotanem srebra daje się opisać w następujący sposób: srebrna elektroda, pogrążona w rozcieńczonym roztworze, jest anodą t.j. rozpuszcza się ona w roztworze, tworząc jony Ag^+ . Jednocześnie z bardziej stężonego roztworu AgNO_3 wydziela się srebro na drugiej elektrodzie, która w ten sposób staje się katodą. W ostatecznym wyniku stężenie jonów srebra w rozcieńczonym roztworze wzrasta, podczas gdy stężenie tych samych jonów w stężonym roztworze zmniejsza się. ☒

☒ Z jednej strony wiemy, że praca elektryczna równa się iloczynowi z napięcia π przez ilość elektryczności F (jeżeli przez F oznaczmy ilość ładunków, związanych z jednym równoważnikiem jakiegokolwiek jonu, t.j. 96500 kulombów):

$$A_e = \pi \cdot F \text{ (por. str. 416);} \quad (1)$$

z drugiej zaś strony praca, wykonana podczas przeniesienia

gramojonu z roztworu A o ciśnieniu osmotycznym p_1 do roztworu B o ciśnieniu osmotycznym p_2 wynosi:

$$A_o = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad \text{[X]} \quad (2)$$

[X] W rozpatrywanym przez nas przypadku należy jednak uwzględnić jeszcze wędrówkę jonów. Wiadomo, że podczas rozpuszczania się jednego równoważnika srebra na anodzie pewna część jonów srebra wywędrowuje do katody, podczas gdy jednocześnie pewna część anionów NO_3' przywędrowuje z roztworu katodowego do anody. Jeżeli szybkość wędrówki katjonu (Ag') oznaczmy przez u a szybkość wędrówki anjonu (NO_3') — przez v , wówczas ilość katjonów Ag' , która wywędrowała z roztworu anodowego podczas przejścia jednego F przez ogniwo, wynosi:

$$\frac{u}{u+v} \text{ równoważników } \text{Ag}'.$$

Uwzględniając zaś, że jednocześnie rozpuścił się w roztworze anodowym jeden gramorównoważnik jonów Ag' , przekonamy się, że przyrost jonów srebra w komorze anodowej wyniesie:

$$1 - \frac{u}{u+v} = \frac{v}{u+v}.$$

Ponieważ jednocześnie przeniesione zostanie do komory anodowej $\frac{v}{u+v}$ anionów NO_3' , przeto ogólny przyrost jonów (dodatnich i ujemnych) w pobliżu anody wyniesie:

$$\frac{2v}{u+v} \text{ gramojonów.}$$

Ta sama liczba gramojonów stanowić będzie stratę jonów Ag' i NO_3' na katodzie. Możemy przeto stwierdzić, że podczas przejścia jednego F przez ogniwo stężeniowe wykonana zostanie w rzeczywistości praca:

$$A_o = \frac{2v}{u+v} RT \ln \frac{p_1}{p_2} = \pi \cdot F \quad (3)$$

Stąd możemy obliczyć napięcie ogniwa stężeniowego:

$$\pi = \frac{2v}{u+v} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (4) \quad \text{[X]}$$

⊗ Ogniwa stężeniowe nie posiadają zastosowania praktycznego ze względu na małe napięcia, jakie wykazują. Wielka jest natomiast ich doniosłość teoretyczna.

Na podstawie oznaczeń napięć ogniw stężeniowych możemy bowiem przy pomocy wyżej podanego wzoru łatwo obliczyć stężenie jonowe w jednym z elektrolitów, jeżeli stężenie jonowe drugiego elektrolitu jest wiadome. Z tego względu ogniwa stężeniowe stosowane są w analizie (np. do »miarowania potencjometrycznego«), w biologii (do oznaczania wykładnika wodorowego p_H roztworów biologicznych, por. t. I, str. 260), wreszcie w chemii fizycznej do oznaczania stopnia dysocjacji pewnych słabych elektrolitów (np. wody, jak podano na str. 259 t. I-go), soli zespolonych i innych). ⊗

4. K A D M Cd.

A. *Występowanie i otrzymywanie.* Kadm Cd, odkryty w r. 1827 przez Strohmeyera, należy do rzędu metali dość rzadkich. Zazwyczaj towarzyszy on złożom rud cynkowych, zwłaszcza blendzie i galmanowi, które zawierają przeważnie od 1% do 5% Cd. Otrzymuje się go zazwyczaj w hutach cynkowych jako produkt uboczny, dający się łatwo oddzielić od cynku dzięki temu, że jest on znacznie lotniejszy. Temperatura wrzenia cynku wynosi bowiem 905° , kadmu zaś 767° , wobec czego cała ilość kadmu, zawartego w rudzie cynkowej, nagromadza się w pierwszych frakcjach pyłu cynkowego. Światowa produkcja kadmu metalicznego wynosiła przed wojną 45000 kg., z czego na Górnym Śląsku wyprodukowano 43000 kg., czyli około 90%.

B. *Własności fizyczne i chemiczne.* Kadm jest metalem białym, silnie błyszczącym, dość plastycznym i tak miękkim, że z łatwością daje się krajać. Aczkolwiek jego temperatura wrzenia wynosi 767° , to jednak paruje on w sposób widoczny już w temperaturze 300° , a w próżni nawet w temperaturze 156° . Topi się w $320,9^\circ$.

⊗ Ciężar cząsteczkowy kadmu w stanie pary, oznaczony przez Deville'a z gęstości pary w temperaturze 1040° , wynosi 114,1, — t. j. prawie tyle, ile wynosi ciężar atomowy kadmu ($At = 112,4$). Para kadmu zawiera więc pojedyncze atomy, podobnie jak pary innych metali. ⊗