

niących się wybitnie od metaloidów. Metaloidy, nawet te, które należą do tej samej rodziny, wykazują niejednokrotnie bardzo wielkie różnice indywidualne. Np. w grupie azotowców azot i fosfor, dwa najbliższe sobie stojące człony, różnią się między sobą zarówno pod względem własności fizycznych, jak i chemicznych. Azot jest gazem, trudno ulegającym skropleniu, a pokrewny mu fosfor — ciałem stałym, niezbyt lotnym. Pod względem chemicznym azot jest pierwiastkiem nieczynnym, który w zwykłej temperaturze nie wchodzi w reakcje ani z metaloidami ani z metalami. Jego połączenia tlenowe posiadają charakter wybitnie endotermiczny. Fosfor natomiast łączy się już w temperaturze zwykłej (albo nieco tylko podwyższonej) ze wszystkimi niemal pierwiastkami niemetalicznymi oraz metalicznymi. Szczególnie łatwo łączy się on z tlenem na tlenki o charakterze wybitnie egzotermicznym.

Pośród metali nie spotykamy podobnych różnic i przeciwieństw. Przeciwnie, pierwiastki metaliczne są w ogólności podobne do siebie zarówno pod względem fizycznym, jakoteż do pewnego stopnia i pod względem chemicznym.

⊗ Dowodzi tego przede wszystkim ta okoliczność, że metale w ogólności łatwo rozpuszczają się wzajemnie, zarówno w stanie ciekłym, jak też często nawet w stanie stałym (por. następny rozdział, str. 38). Nie znamy natomiast pierwiastków, ani związków niemetalicznych, któreby się rozpuszczały w metalach, lub też same rozpuszczały metale. ⊗

⊗ Drugą ogólną charakterystyczną cechą metali stanowi zdolność do przewodzenia prądu elektrycznego »w sposób metaliczny« t. j. tak, że prąd elektryczny przepływa przez przewodnik bez udziału cząstek materjalnych. Tę własność metali opisujemy na str. 22. ⊗

⊗ W związku z przewodnictwem elektrycznym znajduje się inna ogólna cecha metali: ich nieprzezroczystość i silny połysk dokładnie oszlifowanych powierzchni. ⊗

⊗ Oczywiście, że jak wszędzie w przyrodzie, tak i tu na granicy pomiędzy metalami i metaloidami znajdują się człony pośrednie, w których wyżej omówione »metaliczne« własności są mniej wybitne. Do takich »amfoterycznych« pierwiastków zaliczyć musimy węgiel, krzem, selen, tellur i inne. Pierwiastki te często wykazują zjawisko »polimorfizmu« (por. t. I, str. 269): np. węgiel znany w postaci metaloidowej diamentu i w postaci

metalicznej grafitu. Selen znany jest również w odmianie niemetalicznej, rozpuszczalnej w siarczku węgla, i w odmianie metalicznej, przewodzącej prąd elektryczny. Wreszcie zauważyć należy, że tak zwane »metaliczne« własności metali przejawiają się wyłącznie w stanie stałym i w stanie ciekłym. Pary metali nie różnią się zasadniczo od par metaloidów i mieszają się z nimi we wszelkich stosunkach. Ponieważ wiadomo, że pomiędzy cieczą i parą istnieje przejście ciągłe w punkcie krytycznym, więc ten fakt dowodzi, że i pomiędzy stanem metalicznym i stanem niemetalicznym istnieć musi ciągłe przejście. ☒

B. Własności fizyczne. Połysk. Jedną z najbardziej charakterystycznych cech zewnętrznych metali jest silny połysk, powodowany przez właściwą im zdolność odbijania światła. Poniżej podajemy zestawienie danych liczbowych, określających procentowo ilości światła, odbijanego przez różne metale w kierunku prostopadłym.

TABLICA 1.
Procentowe ilości światła, odbijane
przez różne metale.

Metal \ Długość fali w Å	5000	6000	7000
	zielona	pomarańcz.	czerwona
Ag	91,3	92,6	94,6
Pt	58,4	64,2	69,0
Ni	60,8	64,9	68,8
Fe (stal)	54,8	55,4	57,6
Au	47,0	84,4	92,3
Cu	53,3	83,5	90,7

Dane powyższe tłumaczą nam przyczynę jasnego połysku srebra w przeciwieństwie do matowego połysku stali. Z wielką zdolnością odbijania światła łączy się nieprzezroczystość metali. Należą one do substancji stałych najmniej przezroczystych, już bowiem w warstwach o grubości $\frac{1}{100000}$ mm zupełnie nie przepuszczają promieni światła.

C. Własności cieplne. Wszystkie metale są dobrymi przewodnikami ciepła: odczuwamy to już dotykem jako wrażenie zimna, metale bowiem bardzo szybko odprowadzają ciepło na-

szego ciała. Jeśli przyjąć względne przewodnictwo cieplne srebra za 100, to przewodnictwa cieplne innych metali wyraża się następującymi liczbami:

TABLICA 2.
Względne przewodnictwa cieplne metali.

Metal	Ag	Cu	Au	Zn	Pt	Sn	Fe	Pb	Bi
Przew. wzgl.	100	85,5	67,9	24,6	15,2	13,8	11,9	8,1	2,2

D. Ciepła właściwe metali stosują się dosyć ściśle do prawa, odkrytego przez Dulonga i Petita, według którego ciepło atomowe różnych pierwiastków w stanie stałym jest jednakowe i równa się przeciętnie 6,4. Ciepło atomowe oznacza iloczyn z ciężaru atomowego przez ciepło właściwe, czyli tę ilość ciepła, która jest potrzebna do ogrzania jednego gramatomu danego pierwiastka o jeden stopień. To prawo Dulonga i Petita jest prawem przybliżonem, stosuje się bowiem tylko do temperatury zwykłej, traci zaś całkowicie swą wartość zarówno w temperaturach bardzo niskich, jak i bardzo wysokich. Nadto stosuje się ono ściśle tylko do pierwiastków metalicznych, których ciężar atomowy jest większy od 35.

Mimo to prawo Dulonga i Petita odegrało w chemii bardzo ważną rolę, z jego pomocą bowiem można było ustalić ciężary atomowe wielu pierwiastków metalicznych, tych zwłaszcza, które nie tworzą związków łatwopalnych.

Według nowszych badań Nernsta każdy pierwiastek stosuje się ściśle do prawa Dulonga i Petita w pewnym przedziale temperatur. Natomiast wszystkie bez wyjątku pierwiastki odstępają od tej reguły w temperaturach bliskich bezwzględnego zera. Ciepło właściwe, a tem samem ciepło atomowe wszystkich pierwiastków maleje bezustannie w miarę obniżania temperatury, tak dalece, że w pobliżu zera bezwzględnego staje się równe zeru.

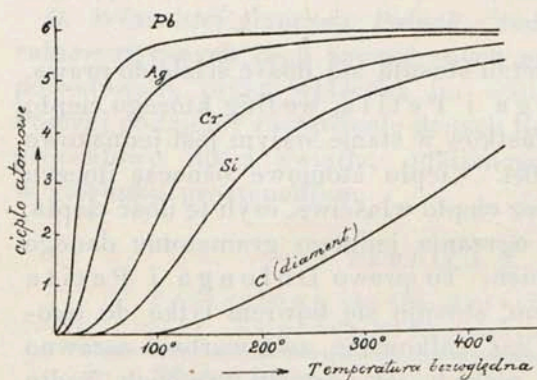
E. Ciepło topnienia. Z innych własności cieplnych metali zasługuje na uwagę ciepło topnienia. Jest ono naogół bardzo małe, jak to wynika z następującego zestawienia danych liczbowych:

TABLICA 3.

Ciepła topnienia w Kal. na kg.

Metal	Cu	Zn	Pt	Ag	Na	Sn	Ca	K	Bi	Pb	Hg
Ciepło topn. w Kal. na kg	43,0	28,1	27,2	21,1	17,7	14,2	13,7	13,6	12,6	5,86	2,85

F. *Przewodnictwo elektryczne.* Jak wspomnieliśmy, ważną cechą fizyczną metali jest wybitna zdolność przewodzenia elektryczności. Są one przewodnikami »pierwszej kategorii«, co znaczy, że



Rys. 3.

Zależność ciepła atomowego od temperatury bezwzględnej.

większa jest ruchliwość jego jonów,—tem większa jest jego zdolność przewodzenia prądu. Ponieważ zarówno stopień dysocjacji elektrolitów na jony jak i ruchliwość jonów wzrasta naogół wraz z temperaturą, przeto przewodnictwo elektrolitów wraz ze wzrostem temperatury powinno wzrastać.

Inaczej przedstawia się zależność przewodnictwa elektrycznego metali od temperatury. Opór elektryczny metali maleje w miarę obniżania temperatury i w pobliżu zera bezwzględnego spada, podobnie jak i ciepło właściwe, prawie do zera.

Według teorii Nernsta przewodnictwo elektryczne metali wzrasta wraz ze spadkiem temperatury, ale nie staje się nieskończenie wielkie, lecz w bezpośredniej bliskości zera bezwzględnego osiąga pewną wartość maksymalną, poczem w sposób nagły spada do zera, jak to ilustruje załączony wykres.

Poszczególne metale różnią się znacznie między sobą pod

przewodzą elektryczność bez jednoczesnego przenoszenia materji. Jak wiadomo, przewodniki »drugiej kategorii«, czyli elektrolity, t. j. roztwory zasad, soli i kwasów przewodzą elektryczność dzięki ruchowi jonów. Im więcej jonów zawiera dany elektrolit w jednostce objętości, oraz im

względem zdolności przewodzenia prądu elektrycznego. Najlepszymi przewodnikami są srebro i miedź, — gorszymi takie metale, jak bizmut, tytan i t. p., czyli pierwiastki, stanowiące przejście od metali do metaloidów.

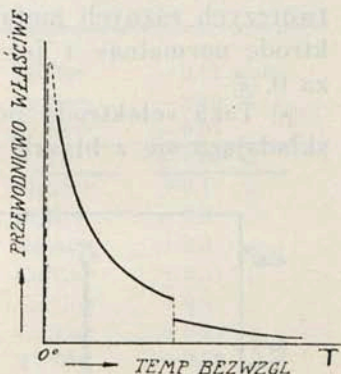
Przewodnictwo atomowe metali, w zależności od ich miejsca w układzie periodycznym pierwiastków, uwidoczniła załączony wykres (rys. 5 na str. 24).

G. Elektrolityczna prężność roztwórcza. Jeśli zanurzymy jakikolwiek metal do czystej wody lub do wodnego roztworu kwasu, zasady albo soli, to okaże on w większym lub mniejszym stopniu dążność do przejścia do roztworu pod postacią dodatnio naładowanych jonów. Dążności tej przeciwdziała ciśnienie osmotyczne kationów, dążące do wyparcia ich z roztworu. Metal przechodzi przeto do roztworu dopóty, dopóki jego prężność roztwórcza nie zostanie skompensowana przez ciśnienie osmotyczne jego jonów. Jeśli przeto oznaczymy przez P — prężność roztwórczą danego metalu, a przez p — ciśnienie osmotyczne jego kationów, znajdujących się w roztworze, to stan równowagi roztwórczej wytworzy się wówczas, gdy

$$P = p.$$

Prężność roztwórcza metali nieszlachetnych jest większa niż ciśnienie osmotyczne ich jonów, czyli $P > p$, metale szlachetne natomiast mają prężność roztwórczą mniejszą od ciśnienia osmotycznego: $P < p$. Innymi słowy, metale nieszlachetne pogrążane do roztworów swych soli wysyłają jony dodatnie, ładując się same ujemnie wskutek rozdziału ładunków; metale szlachetne ładują się w tych samych warunkach dodatnio, wskutek wydzielania się na nich odpowiednich kationów. W obu przypadkach między roztworem a metalem powstaje ściśle określona różnica potencjałów.

☒ Wiadomo, że każde ogniwo elektryczne składa się z dwóch metali (elektrod), zanurzonych do tego samego, albo

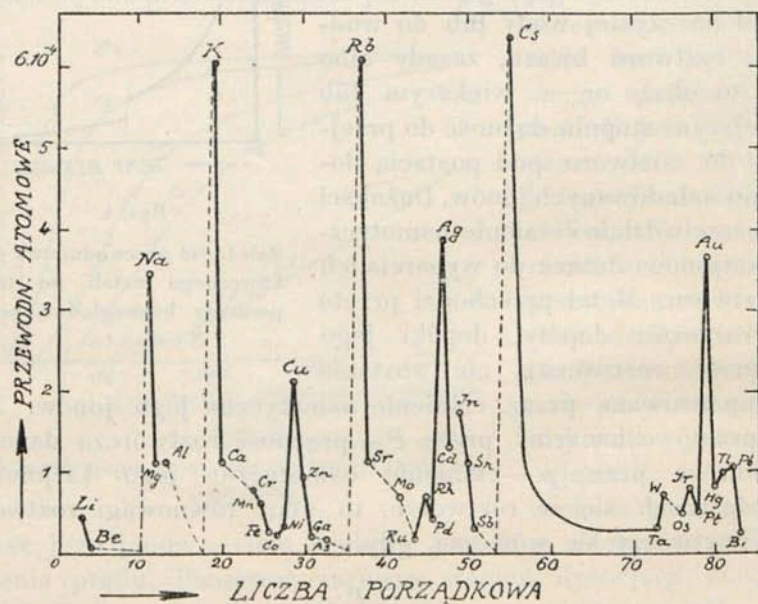


Rys. 4.

Zależność przewodnictwa elektrycznego metali od temperatury bezwzględnej podł. Nernsta.

do dwóch różnych roztworów. W ten sposób pomiar napięcia elektrycznego ogniwa daje nam zawsze różnicę pomiędzy napięciami poszczególnych metali względem ich roztworów. W celu porównania poszczególnych napięć i prężności roztwórczych różnych metali wybrano pewną elektrodę za »elektrodę normalną« i jej napięcie względem roztworu przyjęto za 0. ☒

☒ Taką »elektrodą normalną« jest elektroda »wodorowa«, składająca się z blaszki platynowej, pokrytej czernią platynową



Rys. 5.

Zależność przewodnictwa atomowego metali od ich liczb porządkowych.

i nasyconej wodorem pod ciśnieniem 1 atm. (por. rys. 6). Dolna połowa tej blaszki zanurzona jest w 1-norm. roztworze jonów wodorowych (np. 2-n. kwasie siarkowym). Zgodnie z Nernstem pojedyncze napięcie zbudowanej w ten sposób elektrody wodorowej przyjmujemy za zero, przez co otrzymujemy możliwość oznaczania względnych napięć innych metali przez ich zestawienie z elektrodą wodorową. Na podstawie licznych i dokładnie wykonanych pomiarów otrzymano następującą tablicę, w której podane są w voltach napięcia elektryczne,

powstające pomiędzy różnymi metalami a normalnymi roztworami ich jonów. ☒

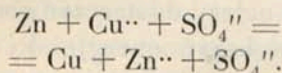
TABLICA 4.

☒

Bezwzględne napięcia metali względem roztworów ich jonów

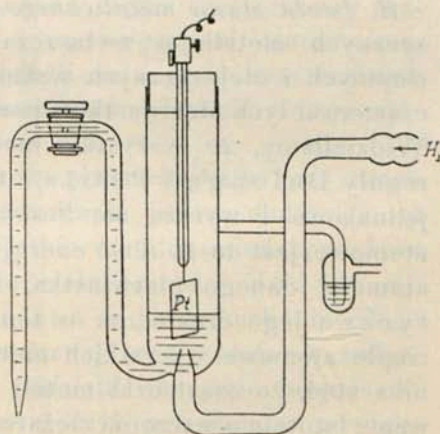
Li/Li ⁺	— 3,02 wolt	Pb/Pb ²⁺	— 0,12 wolt
K/K ⁺	— 2,92 „	Sn/Sn ²⁺	— 0,10 „
Ba/Ba ²⁺	— 2,8 „	Fe/Fe ²⁺	— 0,04 „
Na/Na ⁺	— 2,71 „	H ₂ /2H ⁺	± 0,00 „
Sr/Sr ²⁺	— 2,7 „	Sb/Sb ³⁺	+ 0,1 „
Ca/Ca ²⁺	— 2,5 „	Bi/Bi ³⁺	+ 0,2 „
Mg/Mg ²⁺	— 1,55 „	As/As ³⁺	+ 0,3 „
Mn/Mn ²⁺	— 1,0 „	Cu/Cu ²⁺	+ 0,34 „
Zn/Zn ²⁺	— 0,76 „	Co/Co ²⁺	+ 0,4 „
Cr/Cr ²⁺	— 0,6 „	Cu/Cu ⁺	+ 0,52 „
Cr/Cr ³⁺	— 0,5 „	Tl/Tl ⁺	+ 0,72 „
Fe/Fe ²⁺	— 0,43 „	Ag/Ag ⁺	+ 0,80 „
Cd/Cd ²⁺	— 0,40 „	Hg/Hg ²⁺	+ 0,80 „
Tl/Tl ⁺	— 0,33 „	Hg/Hg ⁺	+ 0,86 „
Co/Co ²⁺	— 0,29 „	Au/Au ³⁺	+ 1,3 „
Ni/Ni ²⁺	— 0,22 „	Au/Au ⁺	+ 1,5 „ ☒

☒ Szereg napięciowy metali, podany w powyższej tabelce, jest jednocześnie szeregiem powinowactw metali względem tlenu i jonów ujemnych. Łatwo bowiem zauważyć, iż każdy z wymienionych w powyższej tabelce metali wypiera z wodnych roztworów soli wszystkie następujące po nim metale, np.



Dalej zauważyć należy, że wodór, który pod względem elektrochemicznym podobny jest do metali, zajmuje środkowe miejsce w szeregu napięciowym.

Stąd wynika, że wszystkie metale, których napięcia są ujemne, powinny wypierać wodór z kwasów, rozpuszczając się w tych



Rys. 6.

Normalna elektroda wodorowa.

ostatnich. Wszystkie zaś metale, następujące po wodorze i posiadające napięcia dodatnie powinny być wypierane przez wodór z roztworów ich soli. ☒

☒ Ze względu na chemiczne zachowanie się metali względem kwasów i tlenu możemy, stosownie do ich napięć elektrycznych, podzielić metale na trzy wielkie grupy: ☒

☒ 1) Metale o napięciach od $-3,02$ do $-1,55$ volt, t. j. od litu do magnezu włącznie, nazywamy metalami nieszlachetnymi, ponieważ utleniają się one już w zwykłej temperaturze i rozpuszczają się nawet w wodzie. ☒

☒ 2) Metale, których napięcia wynoszą od $-1,0$ do $0,0$ volt.— a więc od manganu do żelaza, zaliczamy do metali półszlachetnych: utleniają się one w powietrzu tylko w wysokiej temperaturze, nie rozkładają wody, lecz rozpuszczają się w mocnych kwasach. ☒

☒ 3) Wreszcie metale, posiadające dodatnie napięcia i zajmujące w szeregu napięciowym miejsca poniżej wodoru, mianowicie: miedź, srebro, rtęć, złoto, platynę i inne, nazywamy metalami szlachetnymi: tlenki ich są w ogólności nietrwałe i ulegają rozkładowi w podwyższonej temperaturze. Nawet mocne kwasy nie rozpuszczają ich, o ile jednocześnie nie działają utleniająco, jak np. kwas azotowy lub woda królewska. ☒

H. Istota stanu metalicznego. Podobieństwo własności fizycznych metali, a zwłaszcza podobieństwo ich własności cieplnych i elektrycznych wskazuje samo przez się na to, że cząsteczki tych pierwiastków powinny posiadać podobną budowę. Widzieliśmy, że wszystkie metale stosują się dość ściśle do reguły Dulonga i Petita, t. j. że ich ciepło atomowe jest jednakowe i wyraża się liczbą 6,4. Wiadomo zaś, że ciepło atomowe jest to ta ilość energii, jaką należy dostarczyć gram-atomowi danego pierwiastka, by zwiększyć energję kinetyczną jego cząsteczek o ten sam przyrost. Ponieważ więc ciepło atomowe wszystkich metali jest jednakowe, przeto wynika stąd, że cząsteczki metali są w podobny sposób zbudowane. Istotnie oznaczenia ciężarów cząsteczkowych metali w roztworach rtęci oraz innych metali, wykonane przez Ramsaya, Tammanna, Heycocka i Nevilla, wykazały, że cząsteczki wszystkich metali są, w przeciwieństwie do cząsteczek metaloidów,—jednoatomowe.

Ramsay oznaczył obniżenie prężności pary rtęci, wywo-

łane przez rozpuszczenie w niej oznaczonych ilości metali i otrzymał następujące dane, z których obliczył ciężary atomowe tych metali

TABLICA 5.

Ciężary cząsteczkowe metali, rozpuszczonych w rtęci.

Metal	Ilość gr. atom. metal w 100 gr. at. Hg	prężność w mm.	oblicz. cięż. atom.	teoret. cięż. atom.
Na	0,86	6,7	21,6	23,05
K	5,26	49,6	30,2	39,15
Mg	0,70	5,4	24,0	24,36
Zn	3,16	23,6	65,4	65,4
Cd	3,51	27,4	103,8	112,4
Sn	1,94	14,7	117,4	119,0
Pb	2,00	15,4	200,0	206,9
Ag	3,22	22,8	112,4	107,93
Au	1,59	11,3	207,4	197,2

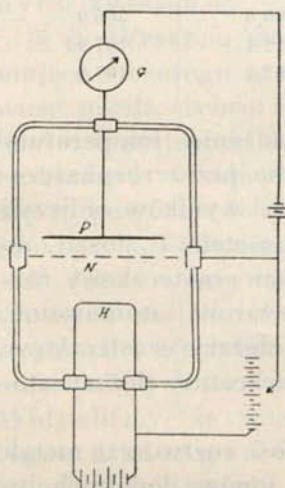
Heycock i Neville oznaczyli obniżenie temperatury krzepnięcia Pb, Cd, Bi, Sn i Zn, wywołane przez rozpuszczenie w nich innych metali. Z otrzymanych wyników obliczyli oni ciężary cząsteczkowe otrzymanych metali i doszli do wniosku, że w większości przypadków ciężar cząsteczkowy rozpuszczonego metalu równa się jego ciężarowi atomowemu. Tylko dla niektórych metali znaleźli oni ciężary cząsteczkowe większe, przewyższające dwu a nawet trzykrotnie ciężary atomowe.

⊗ Jeżeli dalej uważać będziemy prężność roztwórczą metali za wyraz ich dążności do wytwarzania jonów dodatnich, to stwierdzić powinniśmy, że wszystkie metale posiadają większe lub mniejsze powinowactwo do elektryczności dodatniej. To stanowisko zajął już Berzelius w początkach ubiegłego stulecia. W swojej elektrochemicznej teorii budowy związków chemicznych Berzelius podzielił wszystkie pierwiastki i rodniki na elektrododatnie (czyli posiadające powinowactwo do elektryczności dodatniej) i na elektroujemne, wykazujące powinowactwo do elektryczności ujemnej. Jakkolwiek pogląd ten był następnie bardzo energicznie zwalczany, zwłaszcza przez chemików-organików, to jednakże teoria dysocjacji elektrolitycznej i nowoczesne poglądy na budowę atomów,

o których będzie mowa dalej, dowodzą, że siły powinowactwa, łączące poszczególne atomy w cząsteczki są niewątpliwie natury elektrycznej. ☒

☒ Obecnie wiadomo jednak, że ładunki elektryczności ujemnej mogą istnieć same przez się, niezależnie od atomów materialnych, w postaci elektronów. Elektrony, oderwane od materji, prowadzą byt samodzielny: 1) w postaci promieni katodowych w rurkach, zawierających wysoce rozrzedzone gazy, 2) w postaci promieni β , wysyłanych przez pierwiastki promieniotwórcze; 3) elektrony zostają wyrzucane z powierzchni metali pod wpływem ogrzewania lub naświetlania. ☒

Brak elektronów możemy uważać za ładunek dodatni materji. Z tego względu przejście atomu metalu ze stanu elektrycznie obojętnego w stan elektrododatniego jonu, zawierającego jedną albo kilka jednostek ładunków dodatnich, możemy przedstawić sobie jako stratę jednego lub kilku elektronów. Franck i Hertz obliczyli poraz pierwszy w r. 1913 pracę, którą wykonać należy w celu oderwania elektronu od atomu metalu, czyli przekształcenia atomu w jon dodatni.



Rys. 7.

Schemat połączeń w przyrządzie Francka i Hertza do oznaczeń potencjałów jonizacyjnych.

☒ Przyrząd, używany przez tych badaczy do oznaczenia t.zw. »potencjałów jonizacyjnych«, przedstawiony jest na rys. 7. H , N , P są to elektrody, wtopione do naczynia kwarcowego, zawierającego parę metalu, np. rtęci pod ciśnieniem 1 mm. Elektroda H składa się z cienkiego drutu wolframowego, który zostaje ogrzany do temperatury żarzenia zapomocą baterji elektrycznej. W tych warunkach drucik wolframowy H wysyła elektrony, które przez siatkę N padają na elektrodę P . Ta ostatnia połączona jest zapomocą galvanometru G z elektrodą siatkową N . Dalej pomiędzy elektrodami H i P wstawiona jest baterja, której napięcie przeciwne jest napięciu prądu, wywołanego pomiędzy elektrodą wolframową H i elektrodą P . Napięcie to pomiędzy N i P można uregulować w ten sposób, żeby wszystkie elektrony,

padające z drutu H na siatkową elektrodę N , zostały zahamowane. Wreszcie możemy dowolnie zmieniać napięcie pomiędzy H i N , oznaczając jednocześnie odpowiednie natężenie prądu zapomocą galvanometru G . ☒

☒ Oznaczając napięcie pomiędzy H i N w woltach wzdłuż osi odciętych, siłę prądu zaś wzdłuż osi rzędnych, otrzymamy krzywą jonizacji pary rtęci, która wykazuje nagły »skok«, odpowiadający napięciu 10,38 wolt. Powyżej tego napięcia siła prądu nagle się wzmacnia. Wskazuje to na to, że pod wpływem napięcia 10,38 wolt elektron zostaje całkowicie odszczepiony od atomu, który zamienia się na jon rtęci (rys. 8). ☒

☒ Jednocześnie para rtęci poczyną wysyłać światło, którego widmo zawiera linię o długości fali $\lambda = 1187,96 \text{ \AA}$. Tę długość fali możemy obliczyć na zasadzie ogólnego twierdzenia, ogłoszonego przez Einsteina w r. 1905: ☒

☒ Energia elektronu, pobrana pod wpływem potencjału jonizacyjnego V wolt, równa się iloczynowi częstotliwości wywołanego przez jonizację promieniowania przez stałą Plancka: h . Czyli

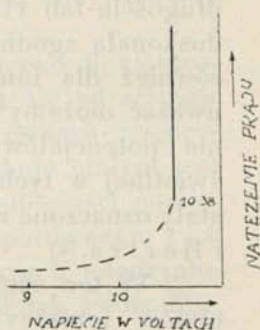
$$V \cdot e = h \cdot \nu,$$

w którym e oznacza ładunek elektronu: $4,77 \cdot 10^{-10}$ jednostek elektrostatycznych. Dla pary rtęci w doświadczeniu Francka i Hertza otrzymamy więc

$$\frac{10,38 \cdot 4,77 \cdot 10^{-10}}{300} = 6,55 \cdot 10^{-27} \cdot \nu$$

Mianownik 300 w lewej stronie równania pochodzi z przeliczenia woltów na jednostki bezwzględne. Przyjmując dalej pod uwagę, że szybkość światła c równa się iloczynowi częstotliwości ν przez długość fali λ , możemy obliczyć tę ostatnią podług równania:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$



Rys. 8.

Wykres zależności siły prądu od napięcia w doświadczeniach Francka i Hertza.

Podstawiając zamiast c $3 \cdot 10^{10}$ cm/sek. i zamiast ν jego wartość z poprzedniego równania, możemy obliczyć λ :

$$\lambda = \frac{6,55 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 300}{4,77 \cdot 10^{-10} \cdot 10,38} = 1192 \text{ \AA} \quad \boxtimes$$

\boxtimes Porównyując otrzymaną z rachunku liczbę z rzeczywistą długością fali 1187,96 Å, którą podaliśmy powyżej, znajdujemy doskonałą zgodność. Ponieważ podobną zgodność otrzymano również dla innych gazów i par, przeto prawo Einsteina uważać możemy za ściśle i stosować je odwrotnie do obliczania potencjałów jonizacyjnych V ze znanej długości fali świetlnej w tych przypadkach, kiedy potencjały te nie zostały oznaczone na drodze bezpośredniej, t. j. metodą Francka i Hertza. \boxtimes

\boxtimes W ten sposób otrzymamy poniżej podaną tabelkę potencjałów jonizacyjnych, posiadających wielkie znaczenie dla obliczenia powinowactwa atomów podanych tu metali do elektronów, czyli jednostek ładunków ujemnych. Im większe bowiem jest powinowactwo atomu do elektronu, tem większą pracę musimy wykonać w celu oderwania elektronu od atomu,—tem większy więc będzie potencjał jonizacyjny metalu. \boxtimes

 \boxtimes

TABLICA 6.

Potencjały jonizacyjne metali, obliczone
podług wzoru Einsteina

Cez	3,87 wolt	Glin	5,95 wolt	Bismut	8,0 wolt
Rubid	4,16 „	Gal	5,97 „	Antymon	8,5 „
Potas	4,32 „	Tal	6,08 „	Kadm	8,96 „
Sód	5,12 „	Wapń	6,08 „	Złoto	9,25 „
Bar	5,19 „	Ołów	7,39 „	Cynk	9,35 „
Lit	5,37 „	Srebro	7,54 „	Beryl	9,50 „
Stront	5,67 „	Magnez	7,61 „	Rtęć	10,38 „
Ind	5,76 „	Miedź	7,69 „	Wodór	13,54 „ \boxtimes

\boxtimes W ogólności potencjały jonizacyjne, podane w tablicy 6 zgadzają się co do ich porządku z napięciami metali w roztworach ich jonów, podanemi w tablicy 4, na str. 25. A więc: najmniej szlachetne metale posiadają najmniejsze potencjały jonizacyjne, praca potrzebna do wytworzenia jonu, jest bowiem dla nich najmniejsza. Metale szlachetne natomiast, np. srebro,

złoto, rtęć i t. d. wymagają większych potencjałów jonizacyjnych, czyli większej pracy do przejścia w stan jonowy. Znajdujemy jednak i wyjątki od tej ogólnej reguły. Takim wyjątkiem jest np. wodór, którego potencjał jonizacyjny przewyższa potencjały innych metali. Pamiętać zatem należy, że podczas rozpuszczania metalu praca jonizacyjna zostaje wykonywana przez rozpuszczalnik, który wywiera działanie indywidualne na atomy rozmaitych pierwiastków. ☒

Metale okazują więc naogół małe powinowactwo do elektronów. Wskutek tego elektrony łatwo odrywają się od atomów metalicznych i oscylują swobodnie w przestrzeniach międzyatomowych. Aczkolwiek gęstość metali w stanie stałym jest naogół bardzo znaczna, mimo to wzajemne odległości pomiędzy atomami metalicznymi są tak wielkie, w porównaniu z ich własnymi wymiarami, — że w tych przestworzach międzyatomowych elektrony mogą się poruszać niemal tak swobodnie, jak cząsteczki w stanie gazowym.

Liczba wolnych elektronów w metalach jest nieznaczną w stosunku do liczby atomów. Fizycy określają liczbę wolnych elektronów, znajdujących się w 1 cm^3 metalu, na 10^{19} , podczas gdy ilość atomów metalu w tejże objętości wynosi dla takich metali, jak glin, srebro, złoto, — około $6 \cdot 10^{22}$. Zatem liczba elektronów jest w tych przypadkach 600 razy mniejsza od liczby atomów, a dla potasowców 1000 razy mniejsza.

Jeśli w przewodniku metalicznym wytworzymy pole elektryczne, to pod wpływem tego pola nieskoordynowany ruch elektronów zostaje zwrócony w pewnym kierunku, — czyli, innemu słowy, przez masę metalu przepływa strumień elektronów, stanowiący prąd elektryczności ujemnej. Towarzyszące temu przepływowi ciepło Joule'a jest wywołane przez opór środowiska, czyli opór, jaki stawiają atomy metalu swymi ruchami oscylacyjnymi, swobodnemu przepływowi strumienia elektronów.

Można stąd wywnioskować, że energia kinetyczna wolnych elektronów znajduje się w metalach w pewnego rodzaju równowadze dynamicznej z energią ruchu atomów. Dlatego też w metalach istnieje ścisła zależność pomiędzy ich przewodnictwem elektrycznym a cieplnym. Metale, dobrze przewodzące elektryczność, są bowiem dobrymi przewodnikami ciepła.

Teoria elektronowa przewodnictwa elektrycznego metali tłu-

maczy nam zjawisko to nietylko jakościowo, ale—do pewnego stopnia—również ilościowo. Wiemy bowiem, że opór elektryczny metali wzrasta wraz z temperaturą, a zmniejsza się wobec spadku temperatury. Ta zależność oporu elektrycznego od temperatury wyraża się zapomocą następującego wzoru interpolacyjnego:

$$\omega_t = \omega_o(1 + at + bt^2 + ct^3 + \dots)$$

w którym ω_t —oznacza opór właściwy w temperaturze t , ω_o —opór w temperaturze 0°C , współczynniki zaś a , b , c i t. d.—są to stałe, zależne od natury indywidualnej metalu. Ponieważ wielkości liczbowe b , c i t. d. są naogół wartościami bardzo małymi,—w pierwszym przybliżeniu zależność oporu elektrycznego od temperatury możemy wyrazić zapomocą równania:

$$\omega_t = \omega_o(1 + at),$$

w którym to równaniu stały współczynnik a zbliża się bardzo do współczynnika rozszerzalności termicznej gazów. W granicach temperatur od 0° do 100° posiada on następujące wartości dla różnych metali:

TABLICA 7.

Współczynniki temperaturowe oporów elektrycznych metali.

Metal	Al	Pb	Au	Cu	Zn	Pd	Pt	Ag
$a \cdot 10^5$	428	417	391	430	411	366	382	408

Z przybliżonej zgodności wartości na a z wartością liczbową współczynnika rozszerzalności termicznej gazów α ($= 0,00366$)—wynikałoby, że opór elektryczny metali winien wraz z obniżeniem temperatury maleć aż do wartości zerowej w temperaturze zera bezwzględnego, czyli innymi słowy: opór elektryczny metali, podobnie jak objętość oraz prężność gazów, winien być (w pierwszym przybliżeniu) wprost proporcjonalny do temperatury bezwzględnej,

$$\omega T = \nu \cdot T$$

Wniosek ten zgadza się całkowicie z wynikami badań doświadczalnych, wykonanych przez Kammerlingh—Onnesa,

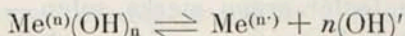
które wykazały, że w pobliżu zera bezwzględnej opór elektryczny wszystkich metali staje się znikomo mały.

Dane powyższe nadają wiele prawdopodobieństwa przypuszczeniu, że elektryczność przenosi się w metalach tylko za pomocą elektronów, których energia kinetyczna jest prawie zupełnie niezależna od temperatury. Natomiast w miarę wzrostu temperatury wzrasta energia kinetyczna ruchów oscylacyjnych atomów metalicznych w przybliżeniu w ten sam sposób, jak energia kinetyczna ruchów cząsteczek gazów. Wskutek tego zmniejsza się wolna droga ruchów elektronowych, zatem liczba ich zderzeń z atomami metalu, a tem samem opór elektryczny wzrasta wprost proporcjonalnie do temperatury bezwzględnej.

1. Zachowanie się chemiczne metali. Metale wykazują wiele podobieństw nie tylko pod względem własności fizycznych, lecz również i pod względem zachowania się chemicznego.

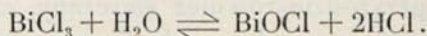
a) Wspomnieliśmy już, że metale mogą występować w stanie jonowym tylko jako kationy. Jako aniony występują one w t. zw. jonach zespolonych, powstałych przez połączenie atomu metalu z atomami metaloidów.

b) Tlenki wszystkich metali tworzą z wodą wodorotlenki $\text{Me}^{(n)}(\text{OH})_n$, które jako mniej lub więcej silne zasady, dysocjują na jony

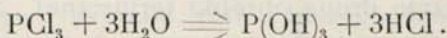


Nieliczne tylko wodorotlenki metali posiadają charakter amfoteryczny, t. j. zasadowo-kwasowy, wodorotlenki zaś niektórych wyższych tlenków posiadają charakter wyłącznie kwasowy.

c) Połączenia chlorowcowe wszystkich typowych metali są istotnymi solami. W wodnych roztworach nie ulegają one zupełnie hydrolizie, lub też ulegają jej w stopniu nieznacznym. W tym przypadku reakcja ta jest odwracalna i może być »cofnięta« przez dodanie nadmiaru kwasu chlorowcowodorowego, np.:

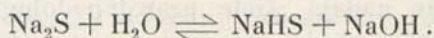


Chlorowcowe połączenia wszystkich typowych metaloidów ulegają natomiast całkowitemu rozkładowi pod wpływem wody. Reakcja ta jest naogół jednokierunkowa i nie daje się odwrócić:



d) Połączenia metali z siarką posiadają również charakter

soli. Siarczki metali, które rozpuszczają się w wodzie, są przez nią w znacznym stopniu hydrolizowane, np.:



e) Wszystkie metale wykazują w mniejszym lub większym stopniu powinowactwo do tlenu. Powinowactwo to jest tem większe, im silniejszy jest charakter elektrododatni atomów metalicznych, czyli im silniejsze jest ich powinowactwo do elektryczności dodatniej. Najłatwiej więc utleniają się potasowce, następnie wapniowce, glinowce, — najtrudniej metale szlachetne, zwłaszcza platynowce.

f) Również silne jest powinowactwo metali do siarki, aczkolwiek wskutek małej jej lotności metale reagują z nią dopiero w wyższej temperaturze.

J. *Rozpuszczalność metali.* Metale rozpuszczają się tylko w stopionych metalach, tworząc t. zw. »stopy metaliczne«. Wzajemna rozpuszczalność metali w stanie ciekłym, zarówno jak i w stanie stałym może być nieograniczona lub też ograniczona. Metale mogą tworzyć ze sobą w stopach połączenia atomowe (związki »miedzymetalowe«). W ciekłych związkach chemicznych i w ciekłych metaloidach metale naogół się nie rozpuszczają. Ponieważ jednak wiadomo, że niektóre metaloidy, np. węgiel, krzem, fosfor, arsen, siarka, selen — rozpuszczają się w stopionych metalach, tworząc z nimi połączenia atomowe, — zatem należy również oczekiwać, że i metale będą rozpuszczać się w tych metaloidach.

K. *Występowanie w przyrodzie.* Metale występują w przyrodzie częściowo w stanie rodzimym, jako wolne pierwiastki, — zwłaszcza metale szlachetne, jak: złoto, srebro i platynowce, — a z półszlachetnych: miedź, rtęć, bizmut, nadto arsen i antymon; przeważnie jednak występują one jako tlenki, siarczki oraz węglany i krzemiany. Z pośród innych soli metali występują obficie w przyrodzie również siarczany, chlorki, fluorki, fosforany, arseniany i t. p., lecz sole te posiadają naogół znaczenie drugorzędne, szczególnie w metalurgji metali ciężkich.

Najważniejszymi rudami metali półszlachetnych są ich tlenki, siarczki oraz węglany; metale otrzymuje się z nich w stanie wolnym przeważnie drogą obróbki termicznej. Siarczki i węglany poddaje się naprzód procesowi t. zw. prażenia, czyli ogrzewaniu w strumieniu powietrza w specjalnych piecach,

wskutek czego przechodzą one w odpowiednie tlenki. Tlenki te poddaje się następnie w piecach metalurgicznych procesowi odtlenienia, dokonywanemu zapomocą węgla (wielkie piece, piece martenowskie, retortowe i t. p.). Wydzielające się podczas tego procesu metale wolne albo się ulatniają i następnie skraplają w odbieralnikach, jak np. rtęć i cynk, albo też zbierają się w stanie ciekłym na dnie pieców metalurgicznych.

Tlenki niektórych metali, np. wapniowców, glinu, chromu i t. p. nie odtleniają się zapomocą węgla w zwykłych piecach metalurgicznych, ponieważ otrzymana w tych warunkach temperatura nie wystarcza do przeprowadzenia tych procesów. W tych przypadkach piece metalurgiczne dają się z korzyścią zastępować przez piece elektryczne.

Niektóre metale, np. chrom i mangan, otrzymuje się zapomocą t. zw. aluminotermji, czyli przez odtlenianie ich tlenków zapomocą glinu metalicznego. Inne metale, zwłaszcza lekkie, np. potasowce, glin i t. p. otrzymuje się prawie wyłącznie zapomocą elektrolizy ich soli stopionych.

L. Produkcja światowa metali. Ze względu na własności mechaniczne, fizyczne, a poczęści i chemiczne, metale znalazły szerokie zastosowanie zarówno w życiu codziennem jak i w technice. To też w miarę rozwoju kultury ludzkiej wzrastała stale światowa produkcja metali i ilość ich zastosowań użytkowych. Zwłaszcza w ciągu ubiegłego stulecia wzrost produkcji metali dokonał się w tempie bardzo szybkim i nie słabnie bynajmniej.

Jak wspomnieliśmy poprzednio, ludzkość w czasach przedhistorycznych знаła zaledwie niektóre metale szlachetne: złoto i srebro oraz kilka metali półszlachetnych, jak miedź, cynę, ołów, cynk, żelazo. Do początków XIX stulecia rozwinęła się nieco silniej masowa produkcja żelaza, ołowiu, miedzi i cyny. Dalszy rozwój światowej produkcji metali ilustruje tablica 8 na str. 36.

Z zestawienia tego wynika, że w ciągu ostatnich stu lat produkcja światowa żelaza wzrosła prawie stokrotnie, produkcja miedzi — prawie 70-krotnie, produkcja ołowiu prawie 40-krotnie, a produkcja cyny — 30-krotnie. Wśród metali szlachetnych pierwsze miejsce zajmuje złoto, którego produkcja wzrosła przeszło 40-krotnie, produkcja srebra tylko 10-krotnie, a produkcja rtęci — zaledwie 4-krotnie. Wśród metali nieszlachet-

TABLICA 8.
Światowa produkcja metali w tonnach.

Produkcja	1800 r.	1850 r.	1900 r.	1914 r.	1920 r.	1925 r.	1928 r.
Żelaza, Fe	800 000	4200 000	41000 000	76000 000	13900 000	77000 000	86500 000
Miedzi, Cu	20 000	57 000	495 000	1370 000	948 000	1400 000	1693 500
Ołowiu, Pb	30 000	150 000	873 000	1190 000	847 800	1528 400	—
Cynku, Zn	1 400	202 077	2276 768	388 300	714 300	1333 500	1408 200
Glinu, Al	—	—	7 500	150 000	133 200	180 000	—
Cyny, Sn	4 000	10 000	85 000	120 000	123 600	146 200	180 500
Chromu, Cr	—	—	—	(100 000)	—	—	—
Niklu, Ni	—	100	7 500	30 000	32 600	42 700	52 300
Srebra, Ag	800	800	5 600	8 000	5 357	7 516	7 997
Rtęci, Hg	1 000	1 750	3 300	3 700	—	3 562	5 042
Złota, Au	18	100	392	660	504	592	—
Platyny, Pt	—	0,5	3	10	1,5	5,5	—

nych w ostatnich czasach zaczął się bardzo szybko rozpowszechniać glin metaliczny. Ze względu na rozpowszechnienie związków glinu na powierzchni kuli ziemskiej, metal ten odegra niewątpliwie doniosłą rolę w rozwoju przemysłu ludzkiego.

Największa i dominująca jest produkcja światowa żelaza i jego stopów z innymi metalami, przeważnie stali. Nie bez racji więc wiek XIX nazwano wiekiem pary i żelaza, bieżące zaś stulecie XX będzie się zwało wiekiem elektryczności i stali, a być może i glinu.

M. Podział metali. Dawniej dzielono metale ogólnie na szlachetne i nieszlachetne. Podział ten, zapoczątkowany przez alchemików, wydaje się obecnie nieco naiwny, z tego chociażby względu, że metale szlachetne nie dają się ściśle odgraniczyć od metali nieszlachetnych. Mimo wszystko tkwi w nim niewątpliwie pewna doza słuszności. Jeżeli bowiem rozpatrywać szereg napięciowy metali, to, stosownie do wielkości ich potencjałów normalnych, można podzielić metale na trzy wielkie grupy, które obejmują metale nieszlachetne, półszlachetne i szlachetne (por. str. 26).

Każda z tych trzech kategorii metali rozpada się na szereg grup, których poszczególne człony wykazują wzajemne podobieństwo zarówno pod względem własności fizycznych jak i zachowania chemicznego. Zależnie od tego, dzielimy metale nieszlachetne na następujące 5 grup:

1. potasowce: Li, Na, K, Rb, Cs; 2. wapniowce: Be, Mg, Ca, Sr, Ba; 3. glinowce: B, Al, Sc, Y, La; 4. talowce: Ga, In, Tl; 5. metale ziem rzadkich:

Wszystkie te metale są pod względem chemicznym bardziej czynne aniżeli metale półszlachetne. Dlatego w praktyce laboratoryjnej i technologicznej mamy do czynienia niemal wyłącznie z ich związkami, a nie z samymi metalami. Jedyne wyjątek w tym względzie stanowi glin, którego produkcja techniczna, zarówno jak i zakres zastosowań praktycznych począł szybko wzrastać w ciągu bieżącego stulecia.

Metale półszlachetne można podzielić na 3 odrębne grupy:

6. żelazowce: Fe, Co, Ni, Mn; 7. chromowce: Cr, Mo, W, U; 8. kadmowce: Zn, Cd, Hg.

Pierwiastki te nie są wprawdzie całkowicie odporne na działanie czynników atmosferycznych i chemicznych; znalazły one jednak praktyczne zastosowanie w stanie wolnym albo też jako stopy z innymi metalami oraz metaloidami (w szczególności z C, Si i P). W ich liczbie znajduje się żelazo, metal najpożyteczniejszy, wytwarzany w największych ilościach, a także cynk, produkowany również w dużych ilościach. Związki metali półszlachetnych, zwłaszcza ich sole posiadają również dużą wartość użytkową.

Wreszcie metale szlachetne dają się podzielić na 3 grupy:

9. miedziowce: Cu, Ag, Au; 10. rutenowce: Ru, Rh, Pd; 11. platynowce: Os, Ir, Pt.

Metale te są mało czynne pod względem chemicznym; występują w przyrodzie przeważnie w stanie rodzimym. Z wyjątkiem miedzi, stanowiącej niejako przejście od metali szlachetnych do półszlachetnych,—wszystkie one występują w wierzchnich warstwach skorupy ziemskiej w ilościach stosunkowo niewielkich. Należą też one do metali cennych i są używane do wyrobu monet, przedmiotów biżuteryjnych lub też kosztownych przyrządów laboratoryjnych. Większość ich związków chemicznych posiada przeważnie wartość naukową, a tylko w wyjątkowych razach również wartość użytkową.

Zgodnie z powyższym podziałem metali na trzy kategorie, zwrócimy w opisie metali nieszlachetnych główną uwagę na ich związki chemiczne, zwłaszcza takie, które odgrywają większą rolę bądź w technice, bądź w zjawiskach przyrodzonych, zachodzących na powierzchni kuli ziemskiej. Omawiając metale

półszlachetne, poświęcimy więcej miejsca technicznym metodom ich otrzymywania, opisowi własności ich stopów użytkowych, a poczęści i związków chemicznych, posiadających większe znaczenie bądź teoretyczne, bądź też praktyczne. Wreszcie omawiając metale szlachetne, zwrócimy główną uwagę na ich stopy użytkowe oraz na pewne kategorie związków interesujących pod względem teoretycznym.

3. STOPY METALICZNE.

Przechodząc do szczegółowego omówienia metali, należy zapoznać się nieco dokładniej z charakterem stopów metalicznych oraz t. zw. związków metalicznych, mających duże znaczenie praktyczne w metalurgii.

A. *Wzajemna rozpuszczalność metali w stanie ciekłym.* W stanie ciekłym metale posiadają te same cechy, które poznaliśmy w rozdziale, poświęconym ciekłym mieszaninom (t. I, str. 57): mogą się rozpuszczać wzajemnie w stosunkach nieograniczonych lub też w stosunkach ograniczonych, zależnie od temperatury. W obu przypadkach tworzą one mieszaniny jednorodne czyli roztwory. Jeśli np. stopimy w probówce z trudnotopliwego szkła pewną ilość ołowiu ($t_f = 327^\circ$) i będziemy do niej dodawali coraz większe ilości cyny ($t_f = 332^\circ$), to zawsze otrzymamy ciecz jednorodną, ponieważ metale te rozpuszczają się wzajemnie w stanie ciekłym w dowolnych stosunkach.

Gdybyśmy natomiast dodawali cynku ($t_f = 439^\circ$) do stopionego ołowiu, to zauważylibyśmy, że już po dodaniu niewielkiej ilości cynku, ciecz rozdziela się na dwie warstwy: dolna cięższa warstwa zawierać będzie ołów, w którym rozpuści się nieco cynku, górna zaś lżejsza składać się będzie z cynku, w którym rozpuści się nieco ołowiu.

W miarę wzrostu temperatury rozpuszczalność cynku w ołowiu, zarówno jak i rozpuszczalność ołowiu w cynku stale wzrasta, po osiągnięciu pewnej temperatury, zwanej krytyczną temperaturą rozpuszczalności (nieco powyżej 900°), obie te ciecze metaliczne rozpuszczają się będą wzajemnie we wszelkich stosunkach.

Według badań doświadczalnych Springa i Romanowa skład obu współistniejących warstw ciekłych (nasyconego roz-