

Wybuchowość mieszanin stałych substancji palnych z powietrzem można łatwo zademonstrować na gwałtownem spalaniu pyłu mącznego w powietrzu (rys. 37).

III. MIEDZIOWCE.

1. WŁASNOŚCI OGÓLNE.

Do rodziny miedziowców zaliczamy trzy metale ciężkie: miedź, Cu, srebro, Ag i złoto, Au. Należą one wraz z potasowcami do pierwszej grupy układu perjodycznego. Z potasowcami mają one tyle tylko wspólnego, że w większości związków występują jako pierwiastki jednowartościowe. Ponadto miedź występuje również jako dwuwartościowa, a złoto przeważnie jako trójwartościowe. Różnią się one natomiast wybitnie od potasowców tem, że są słabo elektrododatnie, wypierane z roztworów swych soli przez wodór, zatem w dużym stopniu szlachetne i że występują w przyrodzie przeważnie w stanie rodzimym. Miedziowce dobrze przewodzą ciepło i elektryczność, są miękkie, kowalne i trudnotopliwe. Ważniejsze własności fizyczne tych pierwiastków zestawiono w poniższej tablicy:

TABLICA 32.

Własności	Cu	Ag	Au
CieŜar atomowy	63,57	107,880	197,2
Objętość atomowa v_a	7,07	10,29	10,11
Temperatura topnienia t_t	1083°	961°	1064°
Temperatura wrzenia t_w	2310°	2050°	2677°
Ciepło topnienia Q_t	2,65	2,66	3,60
Gęstość d w temperaturze pokojowej	8,93	10,50	19,26
Ciepło właściwe w kal/g w temp. pokojowej	0,093	0,056	0,031
Ciepło atomowe	5,78	6,00	6,15
Przewodnictwo właściwe w 18°	57,2 · 10 ⁴	61,4 · 10 ⁴	41,3 · 10 ⁴
Przewodnictwo cieplne w kal/cm. sek, 1°	0,8915	1,006	0,700
Potencjał normalny (względem jonów Me ⁺)	+0,52	+0,80	+1,32
Twardość w skali Rydberga	2,5-3	2,5-3	2,5-3

Ciepła powstawania ważniejszych połączeń miedziowców z chlorowcami i tlenowcami podane są poniżej.

TABLICA 33.

Powinowactwa chemiczne miedziowców do chlorowców i tlenowców w typowych związkach.

Reakcja	Cu	Ag	Au
$\text{Me} + \text{Cl} = \text{MeCl} + \text{Q Kal}$	32,6	31,2	8,4
$\text{Me} + \text{Br} = \text{MeBr} + \text{Q Kal}$	25,0	23,3	3,4
$\text{Me} + \text{J} = \text{MeJ} + \text{Q Kal}$	16,9	14,3	-0,2
$2\text{Me} + \text{O} = \text{Me}_2\text{O} + \text{Q Kal}$	43,8	6,3	—
$2\text{Me} + \text{S} = \text{Me}_2\text{S} + \text{Q Kal}$	19,0	3,0	—

Dane liczbowe powyższej tablicy wykazują, że powinowactwo chemiczne miedziowców do tlenowców oraz chlorowców maleje w szybkim tempie wraz ze wzrostem ciężaru atomowego tych metali. Ponieważ powinowactwo to jest naogół niewielkie, srebro i złoto zaliczamy do metali istotnie szlachetnych, miedź zaś do metali półszlachetnych.

Jednowartościowe związki miedziowców są bardzo podobne do siebie: CuCl , AgCl i AuCl są białe, trudnorozpuszczalne w wodzie, rozpuszczalne natomiast w amoniaku, w stężonym kwasie solnym oraz w roztworach tiosiarczanów. Związki CuX_2 są trwalsze od związków CuX . Dwuwartościowe sole miedzi, np. siarczany, węglany, chlorany i inne, są izomorficzne z odpowiednimi dwuwartościowymi solami innych metali ciężkich. Wodorotlenki typu $\text{Me}(\text{OH})$ posiadają własności wybitnie zasadowe. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ jest więc zasadą słabszą od CuOH , a $\text{Au}(\text{OH})_3$ posiada, podobnie jak kwas borowy, słabo zaznaczony charakter kwasowy i tworzy sole typu $\text{Au}(\text{OMe})_3$. Tlenki, siarczki, węglany i fosforany miedziowców są trudnorozpuszczalne w wodzie.

2. MIEDŹ, Cu.

A. Historia. Miedź znana była od czasów najdawniejszych. Po przedhistorycznej epoce »kamiennej«, nastąpiła epoka »bronzu«, rozciągająca się aż do średniowiecza. Już na 5000 lat przed Chrystusem Chaldejczycy, Egipcjanie i Etruskowie znali miedź i jej rudy. Bogate pokłady miedzi odkryto na wyspie Cyprze już na 1500 lat przed Chrystusem, eksploatacja zaś hiszpańskich

rud miedzi kwitła już za czasów Plinjusza. W Niemczech eksploatacja mansfeldzkich pokładów miedzi datuje się od r. 1200. W r. 1700 zbudowano w Anglii pierwsze piece płomienne. Łacińska nazwa miedzi: *cuprum* wywodzi się od nazw *χαλκός κυπρίος* (cyprium). Alchemicy nazywali miedź, *wenus* i oznaczali symbolem ♀. Po odkryciu cyny (2850 przed Chr.) nauczono się przygotowywać jej stopy z miedzią czyli t. zw. brzozy. One to dały nazwę epoce »brzozy«, która nastąpiła po przedhistorycznej epoce »kamiennej«.

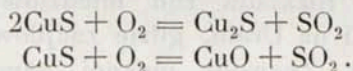
B. Występowanie. Miedź występuje w przyrodzie jako miedź rodzima oraz pod postacią związków. Miedź rodzima występuje w stanie dosyć czystym w Stanach Zjednoczonych, Chili, Anglii, Chinach, Japonji, na Uralu oraz w krajach skandynawskich. Niekiedy występuje pod postacią dużych brył miedzi rodzimej, jak np. znalezione w r. 1857 w Ameryce Północnej nad jeziorem Wyższym (Lake Superior) bryły miedzi, które osiągały 420 tonn. Najważniejszymi rudami miedzi są tlenki i siarczki. Najbardziej rozpowszechnioną rudą jest piryt miedziowy, czyli t. zw. chalkopiryt: CuFeS_2 , zawierający 34—35% Cu. Obfite pokłady tej rudy występują w Stanach Zjednoczonych, Niemczech, Anglii, Szwecji oraz Rosji. Podczas powolnego ogrzewania bez dostępu powietrza chalkopiryt traci część siarki i rozpada się na $\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{FeS}$. Wskutek tego przypuszczają, że jest on związkiem podwójnym $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$. Chalkopirytowi towarzyszy zazwyczaj chalkozyn czyli błyszcz miedziowy Cu_2S , który jest jednak nieco mniej rozpowszechniony. Chalkozyn jest główną rudą północno-amerykańską. Z innych ważniejszych rud miedzi wymienić należy kupryt Cu_2O , występujący przeważnie w pokładach błyszczu oraz chalkopiryty, głównie w Stanach Zjednoczonych oraz w Meksyku; malachit $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, produkt rozkładu rud miedziowych, występujący w Meksyku, Chili i na Uralu, gdzie znajdowano bryły dochodzące do 1500 kg. Z powodu pięknej, szmaragdowo-zielonej barwy i łatwości polerowania, malachit jest używany jako kamień ozdobny. Azuryt, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ o barwie niebieskiej, występuje głównie na Uralu i w Ameryce Północnej. W Polsce miedź rodzima występuje w Monastercu pod Sanokiem oraz w Miedzianej Górze w Kieleckiem; towarzyszy jej również kupryt, malachit i azuryt. W małych ilościach miedź występuje w skałach pierwotnych, dolomitach, wodach mineralnych,

a nadto w roślinach. Ziemniaki np. zawierają 0,0018 gr, a chleb 0,0015 — 0,004 gr Cu. W pożywieniu dziennem człowieka znajduje się przeciętnie około 1 mgr miedzi, dlatego też organizm zwierzęcy stale zawiera małe ilości związków miedzi. Miedź występuje również we krwi niektórych mięczaków, w której spełnia tę samą rolę, co żelazo hemoglobiny w krwi czerwonej.

C. Otrzymywanie. Przeróbka techniczna rud miedzianych odbywa się, zależnie od jakości rudy, metodą suchą lub też metodą moką. Pierwszą z tych metod stosuje się do rud bogatych, drugą zaś do rud ubogich w miedź. Przeróbka tlenków oraz węglanów miedzi na drodze suchej jest bardzo prosta. Naprzód miele się je i szlamuje, a następnie redukuje się węglem w podwyższonej temperaturze z dodatkiem topników (np. CaO). Metal stapia się wówczas, jako cięższy osadza się na dnie i oddziela się od żużla, zawierającego większość zanieczyszczeń i resztki złoża.

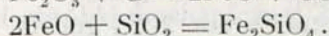
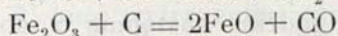
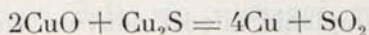
Metoda ta nie daje się stosować do rud siarkowych miedzi, zawierających zawsze duże ilości żelaza. Podczas prażenia takich rud bowiem siarczek żelaza utlenia się łatwiej niż siarczek miedzi, ponieważ żelazo posiada większe powinowactwo do tlenu aniżeli miedź. Produkt, otrzymany przez redukcję tlenków, zawierałby więc miedź, zanieczyszczoną w znacznym stopniu przez żelazo, którego oddzielenie od miedzi jest bardzo trudne i połączone ze znacznymi kosztami.

Ponieważ więc nie można oddzielić żelaza od miedzi zapomocą prażenia, przeto stosuje się w hutnictwie procesy, pozwalające na stopniowe usuwanie żelaza z rud miedziowych. W tym celu naprzód poddaje się rudę częściowemu prażeniu, podczas którego siarczek miedziowy CuS w części utlenia się na tlenek miedzi CuO, w części zaś na siarczek miedziawy Cu₂S:



Znaczna część siarczku żelaza utlenia się podczas tego procesu na tlenek żelaza Fe₃O₄.

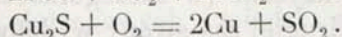
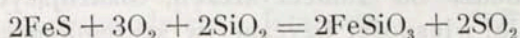
Następnie poddaje się rudę stapianiu »redukcyjnemu« z węglem i z krzemianami. Tlenek i siarczek miedziawy odtleniają się w tym procesie na miedź, podczas kiedy tlenek żelaza zamienia się na krzemian:



Krzemian żelaza zostaje usunięty w postaci »szlaki«, pozostaje zaś t. zw. »kamień miedziowy«, składający się przeważnie z siarczków miedzi i żelaza.

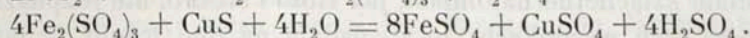
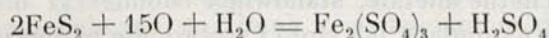
Ów kamień miedziowy poddaje się ponownemu prażeniu i redukcji, w celu usunięcia dalszych ilości żelaza i otrzymania produktu jeszcze bardziej wzbogaconego w miedź, lub też poddaje się wprost utlenieniu w »konwertorze« w temperaturze około 1280°.

W konwertorze spalają się resztki żelaza, przechodząc do szlaki, podczas kiedy siarczek miedziawy podczas utlenienia zamienia się na miedź:

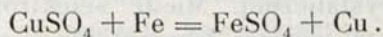


Otrzymany w ten sposób produkt nosi nazwę »czarnej miedzi« i zawiera 94-97% miedzi.

Przeróbkę metodą moką stosuje się wyłącznie do rud ubogich w miedź. W Hiszpanji i Portugalji np., poddaje się podwójne siarczki żelaza i miedzi wietrzeniu w ciągu kilku lat, w ciągu których polewa się je od czasu do czasu wodą. Pod działaniem tlenu powietrza i wody siarczek żelaza utlenia się na *siarczan żelazowy*, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, który dalej utlenia siarczek miedzi na siarczan miedzi:



Otrzymane siarczany ługuje się wodą i z otrzymanego roztworu siarczanu miedzi wytrąca się miedź zapomocą odpadków żelaznych:



Otrzymuje się w ten sposób t. zw. »miedź cementową« (zawierającą przeciętnie od 40-70% miedzi), którą przerabia się w podobny sposób, jak kamień miedziowy.

Miedź surowa (t. zw. czarna) oczyszcza się przez stapianie lub elektrolizę, przyczem otrzymuje się produkt, zawierający od 99,5—99,92% Cu.

Oczyszczające stapianie miedzi odbywa się w piecach płomiennych; naprzód stapia się miedź i ogrzewa bez dostępu powietrza przez 6-7 godzin, następnie z dostępem lub przedmuchiwanym powietrzem przez 2-2½ godzin. Część zanieczyszczeń utlenia się wówczas, część zaś ulatnia się. Wreszcie ogrzewa się stop w ciągu 3-4 godzin. W celu zredukowania powstającego w niewielkich ilościach tlenku miedzi dodaje się trochę węgla drzewnego lub antracytu i wreszcie w celu usunięcia gazów (SO_2 , CO), wtyka się do stopu żywą zieloną gałąź, wskutek czego wydziela się para wodna i węglowodory, unoszące ze sobą resztki rozpuszczonych w stopie gazów.

⊗ *D. Rafinacja miedzi.* Miedź, otrzymana sposobami metalurgicznymi (patrz wyż.), zawiera prócz innych domieszek często pewne ilości metali szlachetnych, w szczególności srebra i złota. Rafinacja miedzi, mająca na celu: z jednej strony uwolnienie miedzi od zanieczyszczeń, okazujących wpływ szkodliwy na jej własności fizyczne (w szczególności na przewodnictwo elektryczne), z drugiej zaś strony wydobyć z niej metali szlachetnych, w miedzi zawartych,— odbywa się zwykle na drodze elektrolitycznej. Do elektrolizy używa się więc płyt, wytopionych z «czarnej miedzi», jako anod, podczas kiedy katody stanowią blachy z czystej miedzi, otrzymanej przez rafinację. Jako elektrolitu używa się 15-20%-ego roztworu siarczanu miedzi, zakwaszonego 4-5%-ami wolnego kwasu siarkowego. ⊗

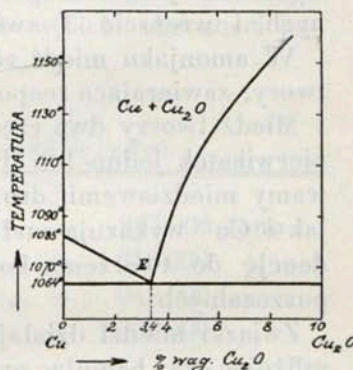
⊗ Podczas elektrolizy na anodzie rozpuszcza się miedź, tworząc jony Cu^{++} . Jednocześnie rozpuszczają się na anodzie inne, mniej szlachetne metale, stanowiące domieszki miedzi. Metale szlachetne natomiast, jak złoto i srebro, nie rozpuszczają się w tych warunkach, lecz opadają na dno wanny w postaci «szlamu anodowego». Na katodzie zaś, pod odpowiednio dobranym napięciem prądu wydziela się czysta miedź w postaci zbitej masy krystalicznej. Miedź «elektrolityczna» jest nadzwyczajnie czysta, zawiera bowiem nie mniej niż 99,08% czystej miedzi. Miedź taka używa się przeważnie do wyrobu przewodników elektrolitycznych. ⊗

E. Własności fizyczne i chemiczne. Miedź krystalizuje w sześciannach lub ośmiościanach układu regularnego. Kolor jej jest czerwony, a w świetle przechodzącym przez cienkie warstewki — zielony. Jest to metal niezbyt twardy (twar-

dość=3), kowalny, daje się wyciągać w najdelikatniejsze druty i wykuwać na bardzo cienkie blaszki, o grubości 0,3 mm. Druty grubości 2 mm wytrzymują obciążenie 140 kg. Pod wpływem kucia i obróbki mechanicznej miedź staje się krucha, ogrzanie do temperatury 230° przywraca jej kowalność. Temperatura topnienia miedzi wynosi 1087° .

W obecności powietrza jednak topi się ona już w 1065° wskutek rozpuszczania się śladów tlenku miedziawego (temp. eutektyczna mieszanin miedzi z tlenkiem miedziawym wynosi 1065° : por: rys. 38). Gęstość miedzi wynosi 8,9587. Czysta miedź jest dobrym przewodnikiem ciepła i elektryczności; ślady zanieczyszczeń, jak Cu_2S , Cu_2O , Ag i inne, znacznie obniżają jej przewodnictwo. Istnienia odmian alotropowych miedzi nie stwierdzono. Miedź posiada własność pochłaniania pewnych gazów, np. CO , CO_2 , H_2 i innych. Jest ona odporna na działanie czynników atmosferycznych. Suche powietrze zupełnie nie działa na miedź w temperaturze zwykłej, pod wpływem wilgoci i dwutlenku węgla powierzchnia jej pokrywa się jednak warstwą zasadowego węglanu, tlenku miedziawego oraz miedziowego (t. zw. patyna), chroniącą znajdujący się pod nią metal od dalszego działania. Kwas solny i siarkowy działają na miedź tylko na gorąco, kwas azotowy natomiast działa bardzo energicznie już na zimno z wydzielaniem dwutlenku azotu.

Prężność roztwórcza miedzi jest bardzo mała. Normalny potencjał miedzi względem 1/1-n. roztworu jonów Cu^+ wynosi $+0,52$ wolt, względem 1/1-n. roztworu jonów Cu^{++} zaś wynosi $+0,34$ wolt (jeżeli normalny potencjał wodoru przyjąć za 0: por. str. 25). W roztworach, zawierających jony H^+ , miedź w nieznacznym tylko stopniu pozbawia je ładunku elektrycznego i wydziela wodór w postaci cząsteczek H_2 . Jeżeli jednak utleniać powstający wodór, to miedź przechodzi do roztworu w znacznych ilościach. Dlatego w obecności tlenu działają na miedź nawet słabe kwasy, tworząc patynę lub grysyzpan. Wobec tego nie należy przechowywać potraw w naczyniach mie-



Rys. 38.

Krzywa topliwości układów, złożonych z $\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O}$.

dzianych, w szczególności zaś potraw i napojów kwaśnych. Działanie kwasów na miedź może być spotęgowane przez:

- 1) obecność depolaryzatorów, utleniających wydzielający się wodór (w ten sposób działają utleniająco np. HNO_3 i $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$),
- 2) zmniejszenie stężenia jonów miedzi, wywołane przez powstawanie jonów zespolonych lub związków trudnorozpuszczalnych i wreszcie 3) zwiększenie stężenia jonów wodorowych.

W amonjaku miedź rozpuszcza się, dając niebieskie roztwory, zawierające zespolone katjony $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$.

Miedź tworzy dwa rzędy związków, w których występuje jako pierwiastek jedno- lub dwuwartościowy. Pierwsze z nich nazywamy miedziawemi, drugie miedziowemi. Zarówno jony Cu^+ , jak i Cu^{++} wykazują małe elektropowinowactwo i posiadają tendencję do tworzenia kompleksów oraz związków trudnorozpuszczalnych.

Związki miedzi działają na organizm zwierzęcy trująco, paraliżując oraz hamując proces oddychania. Pomimo to robotnicy, narażeni podczas pracy na działanie związków miedzi, nie ulegają zatruciom chronicznym.

F. Zastosowania i produkcja. Dzięki kowalności, wielkiej wytrzymałości oraz dobremu przewodnictwu cieplnemu i elektrycznemu miedź posiada liczne zastosowania praktyczne. Stosuje się ją do budowy aparatów wyparnych i destylacyjnych, do wyrobu palenisk lokomotyw, przewodników elektrycznych i stopów metalicznych, do pokrywania dachów budowli monumentalnych oraz w galwanoplastyce. Miedź lana nie może być bezpośrednio stosowana do celów technicznych, ponieważ jest zbyt porowata, musi być uprzednio przekuta albo walcowana. Stopy przemysłowe miedzi bywają zwykle używane w formie odlewów. Miedź używa się do wyrobu niektórych farb mineralnych (zieleni szweinfurckiej i zieleni Scheelego).

Miedź bywa również używana jako katalizator, ponieważ przyspiesza przebieg całego szeregu procesów chemicznych. Przyspieszeniu ulegają: 1) procesy utleniania tlenem, np. utlenianie chlorowodoru na chlor (metoda Deacona otrzymywania chloru w technice) lub alkoholu metylowego na aldehyd mrówkowy; procesy utleniania związkami tlenowymi, np. utlenianie KJ lub HI zapomocą bromianów lub nadsiarczanów; 2) procesy redukcji wodorem związków organicznych, np. aldehydów, ketonów i nitrozwiązków; 3) inne reakcje katalityczne: np.

znana reakcja Sandmeyer'a, polegająca na zamianie soli dwuazonowych na podstawione węglowodory aromatyczne oraz azot, przebiega znacznie szybciej w obecności soli miedzi. Sole miedzi stosowane są w rolnictwie jako środki dezynfekcyjne, do niszczenia grzybków pasożytniczych (np. mieszanina $\text{CuSO}_4 + \text{Cu}(\text{OH})_2$). Używane są również do wzmacniania zielonego barwnika jarzyn (np. grochu), ponieważ w ich obecności powstają połączenia chlorofilowe miedzi.

TABLICA 34.
Rozwój produkcji światowej miedzi.

1800 r. — 20 000 tonn	1910 r. — 887 000 tonn
1850 „ — 57 000 „	1913 „ — 1 018 000 „
1870 „ — 110 000 „	1920 „ — 948 000 „
1900 „ — 490 000 „	1929 „ — 1 907 000 „

Produkcja górnicza miedzi w poszczególnych krajach przedstawia się jak następuje:

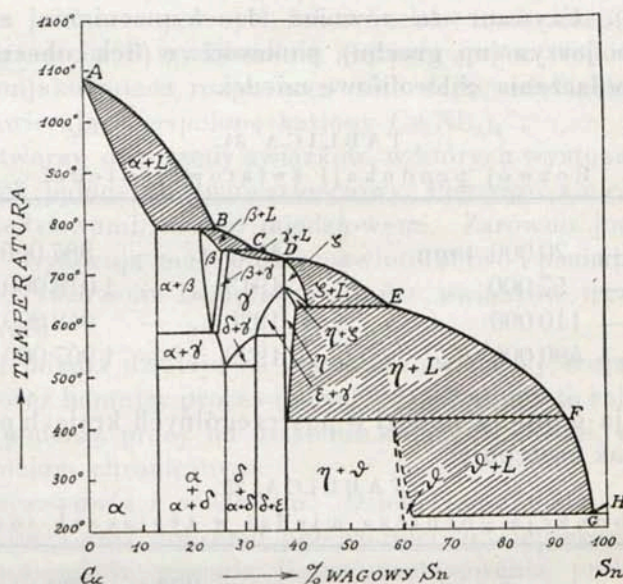
TABLICA 35.
Produkcja górnicza miedzi w tysiącach tonn.

Kraj	1913 r.	1920 r.	1929 r.
Europa	136,3	55,0	171,8
Azja	66,7	67,3	86,1
Afryka	23,3	27,2	164,3
Ameryka Północna	646,5	643,0	1121,9
Ameryka Południowa	71,8	146,2	378,8
Australja	47,2	27,1	14,5
Produkcja światowa	991,8	965,8	1937,4

Głównym producentem miedzi są Stany Zjednoczone, natomiast głównym konsumentem — Europa. Największa ilość, bo blisko połowa całego zapotrzebowania idzie dla celów elektrotechnicznych. Tak np. Niemcy zużyły w r. 1918 do celów elektrotechnicznych 120 tysięcy tonn miedzi, przy całkowitem zapotrzebowaniu 261 tys. tonn.

G. Stopy. Czysta miedź znajduje ograniczone zastosowanie w technice ze względu na zbytnią miękkość oraz na trudność

otrzymywania odlewów. Trudność ta powstaje wskutek drobnych zanieczyszczeń tlenkiem i siarczkiem, które podczas krzepnięcia powodują wydzielanie się gazów, przez co otrzymuje się odlew niejednorodny i gąbczasty. Dlatego do odlewów używa się w technice stopów miedzi. Dodanie do stopu ołowiu



Rys. 39.

Krzywa krzepnięcia stopów: Cu + Sn.

i krzemu zapobiega wydzielaniu się gazów, dodanie innych metali umożliwia otrzymanie stopu (odlewu) o pożądanych właściwościach fizycznych.

Obok stopów żelaza z węglem, największą doniosłość techniczną posiadają stopy miedzi. Są one ciekawą ilustracją tego, że przez odpowiednie domieszki można usunąć braki czystego metalu i rozszerzyć zakres jego stosowalności. Największe znaczenie posiadają stopy miedzi z cyną, zwane bronzami oraz stop z cynkiem zwany mosiądzem. Bronzy znalazły zastosowanie w technice ze względu na ich cenne właściwości fizyczne. Są one łatwiej topliwe, bardziej wytrzymałe i twardsze od miedzi,—cehuje je ponadto dźwięczność i zdolność dawania dobrych odlewów.

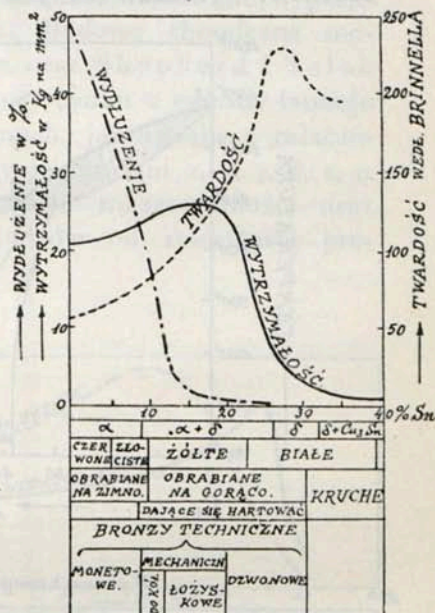
Stopy techniczne miedzi z cyną zawierają zwykle mniej niż 30% cyny, większa jej zawartość sprawia, że stają się kruche.

Budowa chemiczna bronzów była badana zapomocą metod termometrycznych oraz chemicznych przez Heycocka i Neville'a oraz Shepherd'a i Blougha, którym zawdzięczamy ustalenie poniższego wykresu równowag fazowych.

Z wykresu (rys. 39) wynika, że trudnotopliwa miedź wykazuje dążność do tworzenia kryształów mieszanych, łatwotopliwa zaś cyna do wydzielania się w stanie wolnym. Eutektyk występuje przy zawartości 98% cyny (punkt G). Bronzy ubogie w cynę (poniżej 30%) są roztworami stałymi, bogatsze zaś zawierają związki metaliczne Cu_3Sn oraz CuSn . Obecność związku Cu_3Sn powoduje kruchość stopów i uniemożliwia ich zastosowanie.

Związki cyny z miedzią tworzą stałe roztwory czyli kryształy mieszane z miedzią. Wskutek tego na krzywej krzepnięcia *ABCDEFG* nie znajdujemy maksymalnych punktów topnienia związków (jak np. na rys. 14, podanym na str. 45), ale tylko punkty przemiany stałych roztworów: *B, C, D, E, F*, (odpowiadające punktowi *d* na rys. 15, str. 45).

Rozróżniamy cztery rodzaje kryształów mieszanych α, β, γ i δ . Tylko roztwory α i δ są trwałe w zwykłej temperaturze, natomiast roztwory β i γ są trwałe tylko w temperaturach wyższych ponad 500° ; w zwykłych temperaturach zaś mogą występować tylko w stopach, zahartowanych przez szybkie ochładzanie. Dlatego przez powolne ochładzanie stopu, ogrzanego powyżej temperatury 500° , otrzymuje się roztwory $\alpha, \alpha + \delta$ oraz δ , przez szybkie ochładzanie można natomiast otrzymać roztwory $\alpha, \alpha + \beta, \beta$ oraz $\beta + \gamma$. Wynika stąd, że bronzы, podobnie jak stal, dają się hartować i odpuszczać; wyniki tych działań różnią się jednak zasadniczo. Podczas gdy stal przez

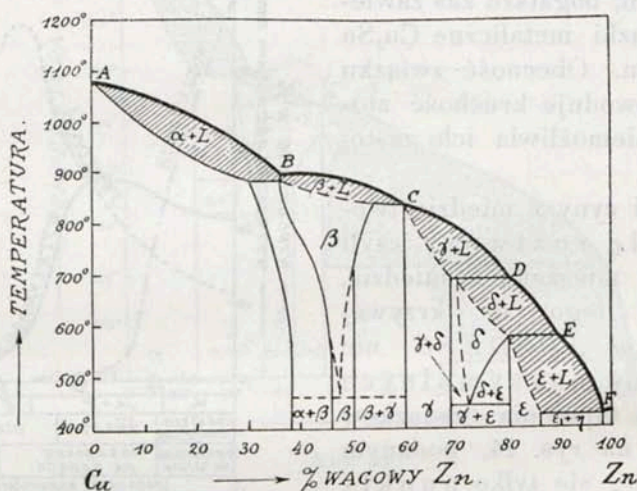


Rys. 40.

Zależność własności mechanicznych bronzów od ich składu.

ogrzanie powyżej temperatury 700° i szybkie ochłodzenie staje się twarda, sprężysta i kowalna, brzozy, zawierające powyżej 10% cyny, ogrzane do temperatury czerwonego żaru, po szybkim ochłodzeniu stają się miękkie i kowalne. Po ponownym ogrzaniu i powolnym ochłodzeniu odzyskują swą twardość pierwotną. Składnikiem, wywołującym twardość brzozy, są kryształy mieszane δ , jak to wynika z załączonego rysunku 40.

Występowanie kryształów δ powoduje maksymalną twardość brzozy; wydłużalność i wytrzymałość na rozerwanie spada



Rys. 41.

Wykres krzepnięcia stopów: Cu + Zn.

natomiast do wartości zerowych. Brzozy techniczne nie mogą wobec tego zawierać więcej, jak 30% cyny. Z rysunku 40 wynika również, że wytrzymałość wzrasta początkowo wraz ze wzrostem zawartości cyny, osiągając maksimum przy 15% cyny, poczem szybko maleje. Brzozy, zawierające powyżej 10% cyny, są już kruche i łamliwe (na zimno), stają się jednak kowalne, jeśli ogrzejemy je do temperatury powyżej 500° , a następnie zahartujemy przez szybkie ochłodzenie zimną wodą. Można je wtedy przekuwać i formować, a następnie przez ponowne ogrzanie i powolne ochłodzenie przywrócić im pierwotną twardość. Zależnie od przeznaczenia, brzozy zawierają mniejszy lub większy procent cyny. Rozróżniamy następujące ich gatunki:

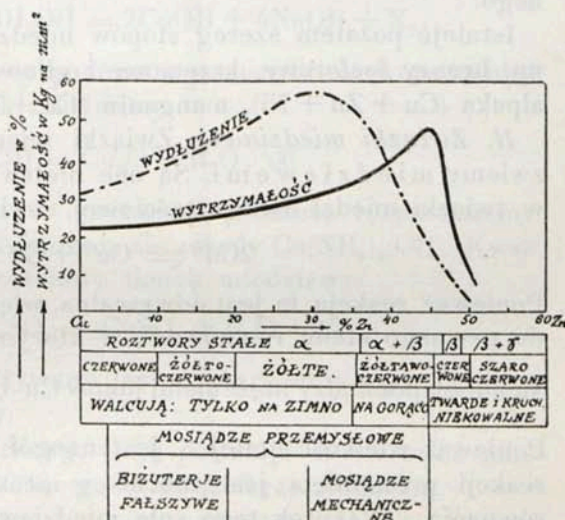
bronzy do wyrobu medali i monety zawierają od 4—10% Sn

„	„	„	kół zębatach	„	„	9—12%	„
„	„	„	łożysk	„	„	15—20%	„
„	„	„	dzwonów	„	„	20—30%	„

Poza bronzami, do najważniejszych stopów użytkowych należy zaliczyć należy *mosiądze*, będące stopami miedzi z cynkiem. Różnią się one od miedzi temi samemi zaletami, co i bronzy, a są od nich tańsze. Mosiądze, stosowane w praktyce, zawierają poniżej 45% cynku. Budowę chemiczną mosiądzu badali Roberts i Austen oraz Shepherd i Tafel. Mosiądze są to również stałe roztwory cynku w miedzi. Istnieje sześć rodzajów kryształów mieszanych, jak wynika z załączonego wykresu (rys. 41). Oznaczamy je literami α , β , γ , δ , ε , η .

Na rys. 42 przedstawiono zależność rozszerzalności oraz wytrzymałości na rozerwanie mosiądzów od zawartości procentowej cynku. Wy-

nika z tego, że rozszerzalność oraz wytrzymałość na rozerwanie mosiądzów wzrasta wraz z zawartością cynku aż do zawartości 30—45% cynku, poczem szybko maleje, a z chwilą pojawienia się roztworów γ , czynnika powodującego twardość (przy zawartości powyżej 50% Zn), mosiądze stają się bardzo kruche. Dlatego też mosiądze, stosowane w praktyce, nie mogą zawierać więcej niż 45% cynku. Mosiądze zawierające do 36% cynku, składają się wyłącznie z roztworów stałych α i dają się walcować tylko na zimno, mosiądze, zawierające 36—47% cynku, dają się natomiast walcować tylko na gorąco: krzepną



Rys. 42.

Zależność własności mechanicznych mosiądzów od ich składu.

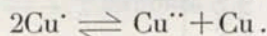
one, tworząc początkowo jednorodne roztwory stałe β , które podczas ochładzania rozpadają się na mieszaninę kryształów: $\alpha + \beta$. Składnik β zwiększa wytrzymałość do maksimum, zmniejsza jednak równocześnie rozszerzalność. Te mosiądze dają się szczególnie łatwo hartować i odpuszczać. Dodanie powyżej 10% cynku do miedzi nadaje stopom złocisto-czerwony kolor i czyni je podobnymi do złota (tombak).

Mosiądz używa się również do lutowania miedzi, brązu, mosiądzu, żelaza i innych metali. Nazywają go »ludem twardym« w odróżnieniu od stopów ołowiu z cyną, zwanych »ludem miękkim«.

Poza brązami i mosiadcami stosuje się w praktyce do pewnych celów inne stopy miedzi. Miedź z niklem tworzy np. roztwory, zwane nikielinem, rheotaniem oraz konstantanem, stosowane do oporów elektrycznych, ponieważ charakteryzuje je bardzo mały współczynnik termiczny przewodnictwa elektrycznego.

Istnieje poza tem szereg stopów miedzi z innymi metalami, np. brązy fosforowe, krzemowe i glinowe, nowe srebro czyli alpaka ($\text{Cu} + \text{Zn} + \text{Ni}$), manganin ($\text{Cu} + \text{Ni} + \text{Mn}$) i t. p.

H. Związki miedziawe. Związki miedzi jednowartościowej zwiemy miedziawem i. Są one nietrwałe i łatwo przechodzą w związki miedzi dwuwartościowej, czyli miedziowe:

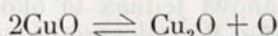


Ponieważ reakcja ta jest odwracalna, więc prowadzi ona zawsze do pewnego stanu równowagi, w którym istnieje pewien stały stosunek pomiędzy stężeniami jonów Cu^+ i jonów Cu^{2+} : $\frac{[\text{Cu}^+]}{[\text{Cu}^{2+}]} = K$.

Ponieważ wielkość stałej K jest naogół mała, więc równowaga reakcji przesunięta jest mocno w prawą stronę powyższego równania. Wskutek tego sole miedziawe są naogół w wodnych roztworach nietrwałe. Wyjątek stanowią jednak sole trudnorozpuszczalne, lub zespolone (w tych wypadkach bowiem stężenie jonów $[\text{Cu}^+]$ jest bardzo małe). Nie rozstrzygnięto dotychczas, czy w roztworach związków miedziawych mamy do czynienia z jonami Cu^+ czy też $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^+$ (czyli Cu_2^{2+}). Jony miedziawe, bezbarwne w roztworach wodnych, wykazują dążność do tworzenia zespolonych jonów, zarówno katjonów, jak i anjonów. Sole miedziawe, nawet silnych kwasów, są w wy-

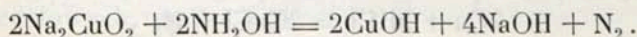
sokim stopniu shydrolizowane, ponieważ wodorotlenek miedziawy jest bardzo słabą zasadą (słabszą od wodorotlenku miedziowego).

a) *Tlenek miedziawy*, Cu_2O , znany również pod postacią minerału, zwanego kuprytem, otrzymujemy przez dysocjację tlenku miedziowego w wysokich temperaturach

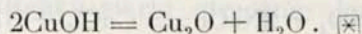


lub przez redukcję zespolonych jonów miedziowych (np. alkalicznego roztworu Fehlinga) zapomocą połączeń organicznych (np. cukrów). Otrzymuje się wówczas wodzian o składzie: $4\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

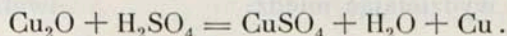
⊗ b) Z wodnego roztworu wodzianu *dwuwartościowej miedzi*, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ w roztworze wodorotlenku sodu otrzymuje się na zimno przez odtlenianie (np. hydroksylaminą) *wodorotlenek miedziawy*, $\text{Cu}(\text{OH})$:



Wodorotlenek miedziawy podczas ogrzewania roztworu zamienia się łatwo na tlenek miedziawy:

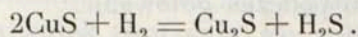


Tlenek miedziawy jest to czerwony proszek, rozpuszczalny w amonjaku wskutek tworzenia się zasady $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})$. Kwas siarkowy rozpuszcza częściowo tlenek miedziawy:



Tlenek miedziawy używany jest do barwienia szkła na kolor czerwono-rubinowy.

⊗ c) *Siarczek miedziawy*, Cu_2S powstaje z siarczku miedziowego podczas prażenia go w atmosferze wodoru:

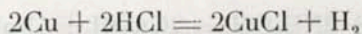


Ponieważ jest on trwały w wysokich temperaturach, przeto stosuje się go do ilościowego oznaczania miedzi. W przyrodzie znajduje się on w postaci *błyszczu miedzi*, który krystalizuje w układzie rombowym, podczas kiedy przez krystalizację stopionego siarczku miedziawego otrzymuje się zwykle odmianę prawidłową, mianowicie sześciiany. ⊗

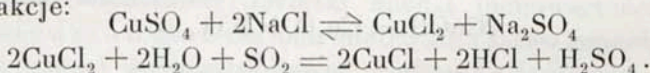
⊗ Odmiana rombowa siarczku miedziawego odznacza się

tem, że przewodzi ona prąd elektryczny. Badania Tubandt'a dowiodły, że siarczek miedziawy jest przewodnikiem »jonowym«, czyli elektrolitem. Prąd elektryczny bywa więc w tym przypadku przenoszony przez jony, tak samo jak w przewodnikach ciekłych: roztworach lub w solach stopionych. Charakterystyczną cechą mechanizmu przewodzenia prądu w przewodnikach stałych stanowi jednak ta okoliczność, że w przewodzeniu prądu uczestniczy zwykle tylko jeden gatunek jonów: albo katjony, albo też tylko anjony. W stałym siarczku miedziawym rolę przewodników prądu odgrywają wyłącznie katjony Cu^+ , podczas kiedy anjony siarki pozostają prawie nieruchome. ☒

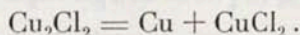
d) Jednym z najważniejszych związków miedziawych jest *chlorek miedziawy*, CuCl . Otrzymujemy go przez działanie gorącego kwasu solnego na miedź, będącą w nadmiarze, w obecności kilku kropel HNO_3 :



lub też przez działanie dwutlenku siarki na stężony roztwór siarczanu miedzi i chlorku sodu, przyczem zachodzą następujące reakcje:



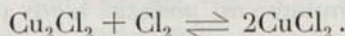
Chlorek miedziawy jest w stanie suchym dosyć trwały, w stanie wilgotnym natomiast utlenia się na powietrzu. Na świetle rozkłada się, wydzielając miedź:



Temperatura topnienia $t_t = 430^\circ$, gęstość pary w temperaturze wrzenia odpowiada wzorowi Cu_2Cl_2 . W roztworach pirydyny ciężar cząsteczkowy jest jednak bliższy wzoru CuCl . Woda rozkłada go szybko podczas gotowania:

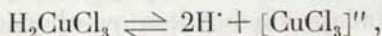


Z chlorem chlorek miedziawy daje w wyższych temperaturach chlorek miedziowy:

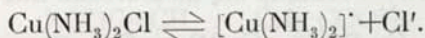


Jest to reakcja odwracalna i dlatego chlorek miedziawy stosuje się jako katalizator w reakcjach chlorowania. Rozpuszcza

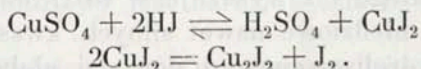
się on w roztworach kwasu solnego oraz chlorków potasowców, tworząc (nie trwałe) związki zespolone, np. HCuCl_2 , H_2CuCl_3 i t. p. Roztwór chlorku miedziawego w kwasie solnym posiada zdolność pochłaniania tlenu węgla. Roztwory chlorku miedziawego utleniają się szybko na powietrzu, tworząc sole zasadowe $\text{Cu} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$. Chlorek miedziawy rozpuszcza się również w amoniaku, tworząc sole zespolone: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$, $[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_2$ i $[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)]\text{Cl}_2$. W pierwszym przypadku jon miedziawy wchodzi w skład zespolonego anionu:



w drugim przypadku zaś wchodzi on w skład zespolonego kationu:

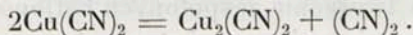


e) *Jodek miedziawy*, Cu_2J_2 jest jedynym trwałym jodkiem miedzi. Otrzymuje się go przez działanie jodków na roztwory soli miedziowych, np.:



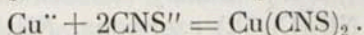
W obecności dwutlenku siarki strącenie jodku miedziawego jest ilościowe.

f) *Cyjanek miedziawy*, $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ otrzymuje się przez działanie cyjanowodoru na roztwory soli miedziowych. Początkowo powstaje nietrwały cyjanek miedziowy, który ulega natychmiast rozkładowi:

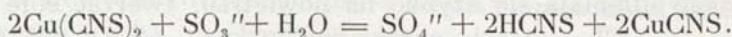


Rozpuszcza się on w roztworach cyjanku potasu, tworząc sól zespoloną $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$; jest ona w bardzo małym stopniu zjonizowana na jony miedziawe. Naogół wszystkie trudnorozpuszczalne sole miedziawe rozpuszczają się w roztworze cyjanku potasu, ponieważ wskutek tworzenia się soli zespolonej, stężenie jonów Cu^+ jest bardzo małe. Zespolona sól: *miedziocyjanek potasu* stosuje się w galwanostegji do pokrywania miedzią.

⊗ g) *Rodanek miedziawy*, CuCNS tworzy się jeszcze łatwiej niż cyjanek miedziawy wskutek działania jonów kwasu rodanowego na roztwory soli miedziowych. Początkowo osadza się *rodanek miedziowy* koloru brunatnego:

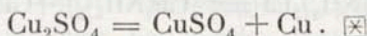


Osad ten ulega powolnej redukcji na *rodanek miedziawy*, CuCNS, posiadający kolor biały. Jeżeli jednak do roztworu dodać kwasu siarkawego, jako środka odtleniającego, wówczas redukcja odbywa się bardzo szybko i ilościowo:



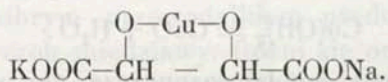
Na tem działaniu opiera się *miareczkowa metoda oznaczania miedzi*, podana przez Volhard'a. ☒

☒ Rozpuszczalne sole jednowartościowej miedzi nie mogą być trwale w wodnych roztworach, jak to już zaznaczyliśmy na str. 142, rozkładają się bowiem w obecności wody na sól dwuwartościowej miedzi i na miedź metaliczną. W ten sposób siarczan miedziawy rozkłada się na siarczan miedziowy i miedź:



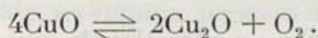
1. Związki miedziowe. Związki miedzi dwuwartościowej nazywamy miedziowami. Jon miedziowy, Cu'' absorbuje czerwoną część widma, dlatego też wykazuje w roztworach zabarwienie niebieskie. Sole miedziowe nawet silnych kwasów są w dużym stopniu shydrolizowane, co dowodzi słabej zasadowości tlenku miedziowego. Potwierdza to fakt istnienia wielu soli zasadowych. Zasadowe sole miedzi są przeważnie zabarwione na kolor zielony. Wiele z nich występuje w przyrodzie, jak np.: malachit, $\text{CuCO}_3 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$, atakanit $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, grynspan niebieski $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, grynspan zielony $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ i inne. Jon miedziowy wykazuje silną tendencję do tworzenia zespolonych katjonów. Z amoniakiem oraz pochodniami aminowemi tworzy zespolone katjony o ogólnym składzie $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]''$. Jony te zabarwione są na kolor indygowo-niebieski do niebiesko-fioletowego. W roztworach wodorotlenku miedziowego $\text{Cu}(\text{OH})_2$ w amoniaku, zabarwionych na kolor ciemno-niebieski, występuje zespolony katjon $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]''$ zasady $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{OH})_2$, w roztworach zaś siarczanu miedziowego w amoniaku, występuje katjon zespolony $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]''$, ciemno-niebieskiej soli $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$. Jon miedziowy posiada również zdolność tworzenia zespolonych anjonów. Z roztworów chlorku miedziowego w kwasie solnym wyodrębniono szereg kwasów zespolonych, np.: $\text{H}(\text{CuCl}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2(\text{CuCl}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2(\text{CuCl}_4)$, $\text{H}_3(\text{CuCl}_5)$ i t. p. Znamy również sole, odpowiadające tym kwasom, np. $\text{NH}_4(\text{CuCl}_3)$ czerwona, $\text{NH}_4(\text{CuCl}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nie-

bieską i inne. Bromek miedziowy tworzy również czerwono-purpurowe związki, zawierające jony $(\text{CuBr}_3)'$ i $(\text{CuBr}_4)''$. Jon miedziowy tworzy pozatem również zespolone aniony, zawierające rodniki kwasu azotowego, arsenowego, fosforowego, węglowego, kwasów organicznych i innych. Z pochodnych tych zasługuje na uwagę t. zw. roztwór Fehlinga, otrzymywany przez rozpuszczanie w wodzie siarczanu miedzi, winianu sodowo-potasowego oraz wodorotlenku potasowego. W roztworze Fehlinga, używanym do ilościowego oznaczania cukrów, stężenie jonów miedziowych jest niezmiernie małe, wobec czego zawartej w nim soli przypisują budowę:



Miedź metaliczna rozpuszcza się w roztworach soli miedziowych: wytwarza się wówczas stan równowagi $\text{Cu}'' + \text{Cu} \rightleftharpoons 2\text{Cu}'$, przesuwający się ze wzrostem temperatury na prawo. Wynika stąd, że jon miedziawy jest bardziej szlachetny od miedziowego.

a) *Tlenek miedziowy*, CuO otrzymuje się przez prażenie węglanu, wodorotlenku lub azotanu miedziowego. Jest to zwykle czarny bezpostaciowy proszek, który można otrzymać również w postaci krystalicznej. Temperatura topnienia, $t_t = 1064^\circ$. Podczas ogrzewania do wyższych temperatur rozkłada on się na tlenek miedziawy i tlen, przyczem wytwarza się stan równowagi:

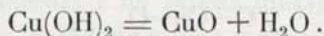


☒ Wodór, tlenek węgla oraz lotne substancje organiczne bardzo łatwo odtleniają tlenek miedziowy na miedź. W t. zw. »analizie elementarnej« związków organicznych stosuje się tlenek miedziowy do utlenienia tych związków na dwutlenek węgla i wodę. ☒

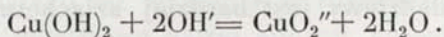
☒ Łatwość utleniania miedzi i odtleniania tlenku miedzi można pokazać na gęstej siatce drucianej z miedzi, zwiniętej w rolkę. Jeśli siatkę tę rozgrzać do czerwoności w płomieniu palnika bunsenowskiego, wówczas miedź spala się, i siatka czernieje. Jeśli rozgrzaną siatkę wprowadzić szybko do probówki, zawierającej nieco alkoholu metylowego, wówczas tlenek miedzi natychmiast się odtlenia, i siatka przybiera znów jaskrawo-czerwony kolor czystej miedzi. ☒

Tlenek miedziowy rozpuszcza się w amonjaku, tworząc związek zespolony wzoru $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$. Roztwór ten, zwany roztworem Schweitzera, odznacza się tem, że rozpuszcza celulozę. W technice stosuje się go do fabrykacji sztucznego jedwabiu metodą Pauly'ego.

b) Wodorotlenek miedziowy, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ otrzymuje się przez działanie ługów na roztwory soli miedziowych w postaci galaretowatego osadu (hydrożelu), zabarwionego na kolor niebieski i posiadającego skład zmienny. Można go również otrzymać w postaci krystalicznej. Ulega on łatwo odwodnieniu, już np. podczas ogrzewania pod wodą

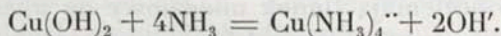


⊗ Wodorotlenek miedzi rozpuszcza się nie tylko w kwasach, tworząc *sole miedziowe*, lecz również w mocnych zasadach, np. w ługach potasowym i sodowym. W tym wypadku powstają *sole kwasu miedziowego*, czyli »miedziany« podł. równania:



Wynika stąd, że wodorotlenek miedziowy jest właściwie elektrolitem »amfoterycznym«, czyli takim, który tworzy zarówno zasadę $\text{Cu}(\text{OH})_2$, jakoteż i kwas H_2CuO_2 . Wodorotlenek miedziowy stosuje się w malarstwie jako farba błękitna. Jest ona bardzo nietrwała, gdyż pod wpływem działania siarkowodoru ulega przemianie na *czarny siarczek miedziowy*: CuS . ⊗

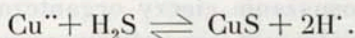
W nadmiarze amonjaku wodorotlenek miedzi rozpuszcza się, tworząc zespoloną zasadę:



Roztwór tej zespolonej zasady jest zabarwiony na kolor mocno błękitny, który cechuje katjon $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]''$. Zabarwienie to jest tak mocne, że można zeń korzystać w celu stwierdzenia obecności soli miedziowych w roztworze. Ten sam katjon powstaje bowiem przez działanie wszystkich soli miedziowych na amonjak w nadmiarze. Jeśli podziałamy brązowym wodorotlenkiem miedziowym na rozcieńczone roztwory soli miedziowych, otrzymamy krystaliczne sole zasadowe, np. $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i t. p. Wodorotlenek miedziowy jest słabą zasadą, słabszą od wodo-

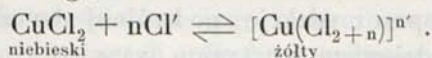
rotlenków dwuwartościowych kadmu, cynku, manganu, żelaza, niklu, kobaltu i ołowiu, silniejszą natomiast od wodorotlenków berylu i rtęci.

⊗ c) *Siarczek miedziowy*, CuS , nierozpuszczalny w wodzie, powstaje w postaci czarnego osadu przez działanie siarkowodoru na sole miedziowe:



Ponieważ reakcja ta jest odwracalna, przeto powstały osad siarczku miedzi rozpuszcza się zpowrotem w nadmiarze wolnego kwasu (solnego lub azotowego). Krystaliczny siarczek miedziowy jest dobrym przewodnikiem prądu elektrycznego, podobnie jak siarczek miedziawy. Różni się on jednak od tego ostatniego tem, że jest on przewodnikiem »elektronowym«, to zn., że przewodzi on prąd tak, jak metale, nie ulegając elektrolizie. ⊗

d) *Chlorek miedziowy*, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ otrzymuje się przez rozpuszczenie tlenku miedziowego w kwasie solnym. Bezwodny chlorek miedziowy, zabarwiony na kolor żółty, można otrzymać przez ogrzewanie dwuwodnego chlorku w strumieniu suchego chlorowodoru. W rozcieńczonych roztworach wodnych chlorek oraz azotan miedziowy są silnie zdysocjowane, siarczan miedziowy jest natomiast zdysocjowany w małym stopniu. Pochodzi to prawdopodobnie stąd, że siarczan miedzi tworzy jony zespolone. Tem również wytłumaczyć można zmiany zabarwienia, jakie występują podczas rozcieńczania roztworów soli chlorowcowych CuX_2 . W roztworze chlorku miedziowego mamy np. równowagę:



Wzrost rozcieńczenia oraz dodatek chlorków mało zdysocjowanych (np. HgCl_2 , CdCl_2) przesuwają równowagę na lewo, natomiast zwiększenie stężenia roztworu albo dodanie chlorków silnie zdysocjowanych — na prawo.

e) Najważniejszym związkiem miedzi dwuwartościowej jest *siarczan miedziowy*, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Otrzymujemy go przez działanie mocnego kwasu siarkowego na miedź lub na tlenek miedzi, w technice zaś przez działanie tlenu powietrza i wilgoci na piryty miedziowe (wypalki). Największe ilości siarczanu miedzi otrzymuje się w technice jako produkt uboczny

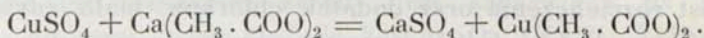
podczas rafinowania srebra. Siarczan miedziowy krystalizuje z wodnych roztworów zwykle z pięcioma cząsteczkami wody krystalizacyjnej, w postaci niebieskich kryształów układu trójskośnego. Znamy szereg wodnianów siarczanu miedzi (9, 6, 5, 3 i $2\text{H}_2\text{O}$), których trwałość na powietrzu zależy od prężności pary wodnej (t. I, str. 470). Bezwodny siarczan miedziowy stosowany bywa do osuszania cieczy organicznych. Pięciowodny siarczan miedziowy nie jest izomorficzny z siarczanami siedmiowodnymi pierwiastków z szeregu magnezu, tworzy jednak sole podwójne, np. $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, które są izomorficzne z solami podwójnymi pierwiastków z szeregu magnezowego, np. $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Siarczan miedziowy tworzy również sole zasadowe, np. $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (langit). Używa się go na dużą skalę w galwanoplastyce oraz w rolnictwie do odkażania zboża, przeznaczonego do siewu.

f) *Azotan miedziowy*, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tworzy się przez działanie kwasu azotowego na tlenek miedzi. Jest to silny środek utleniający: zmieszany z fosforem wybucha on przy uderzeniu. Tworzy on podobnie jak siarczan miedziowy szereg soli uwodnionych.

g) *Węglan miedziowy*, CuCO_3 występuje tylko jako sól zasadowa lub też pod postacią soli podwójnych.

⊗ W przyrodzie znajduje się zasadowy węglan miedziowy, posiadający skład $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, znany pod nazwą *malachitu*, zabarwiony na kolor zielony. Prócz niego występuje błękitny *azuryt*, posiadający skład $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ (por. str. 131). ⊗

⊗ h) *Octan miedziowy*, $\text{Cu}(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2$ otrzymuje się przez rozpuszczenie wodorotlenku miedziowego w nadmiarze kwasu octowego albo przez reakcję podwójnej wymiany pomiędzy siarczanem miedziowym i octanem wapnia:

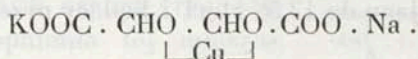


Krystalizuje on z wodnego roztworu z jedną cząsteczką wody. ⊗

⊗ W praktyce używa się jednak wyłącznie zasadowe octany miedziowe, znane pod nazwą »grynszpanu«. Stosuje się go jako farbę w malarstwie. Otrzymuje się go przez działanie octu na płyty miedziane przy jednoczesnym wpływie utleniającym powietrza. ⊗

⊗ i) Podwójny winian sodu i potasu, znany pod nazwą

»soli Segnette'a«, rozpuszcza wodorotlenek miedziowy w alkalicznym roztworze, tworząc *miedziowinian sodowy*, w którym miedź zamienia wodór w grupach wodorotlenowych. Wzór strukturalny tego związku jest następujący:



Związek ten łatwo rozpuszcza się w wodzie i tworzy roztwór, zabarwiony na kolor mocno błękitny. Roztwór ten, znany pod nazwą roztworu Fehlinga, jest doskonałym odczynnikiem na cukier gronowy: jeżeli bowiem do roztworu, zawierającego cukier gronowy (glukozę), dodać roztworu Fehlinga, wówczas miedź przechodzi ze stanu dwuwartościowego do stanu jednowartościowego i osadza się w postaci czerwonego osadu tlenku miedziawego Cu_2O (por. str. 143). ☒

j) *Arsenian miedzi*, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$ występuje w osadzie, otrzymywanym przez strącanie roztworu siarczynu miedziowego za pomocą arseninów potasowców, i jest znany pod nazwą zieleni Scheelego. Sól podwójna arseninu i octanu miedzi zwie się »zielenią szweinfurką« lub »paryską«.

3. SREBRO, Ag.

A. *Występowanie*. Srebro należy do metali, znanych od najdawniejszych lat. Już na 2000 lat przed Chrystusem jednostka monety babilońskiej wytwarzana była ze srebra. Srebro występuje w przyrodzie w postaci rodzimej, częściej w postaci związków, będących właściwymi jego rudami oraz jako domieszka w rudach innych metali. Srebro rodzime powstało przez redukcję jego związków pod wpływem substancji organicznych. Występuje ono w żyłach kruszcowych, zazwyczaj w towarzystwie arsenu lub związków srebra i tworzy skupienia, przypominające wyglądem włosy, druty, liście paproci lub też rozpostarte na podobieństwo blachy. Krystalizuje w sześciianach i ośmiościanach układu regularnego, koloru srebrzysto-białego, czasem żółtawego. Srebro rodzime zawiera często domieszki złota, miedzi, żelaza, arsenu oraz innych metali. Występuje niekiedy w bryłach, ważących do 100 a nawet i do 20000 kg. Najważniejsze złoża srebra położone są w Kongsberg w Nor-

wegji, w Górach Kruszcowych w Niemczech, nad jeziorem Wyższym (Lake Superior) w Stanach Zjednoczonych, w Ontario w Kanadzie oraz w Chili. W Kongsberg występuje również t. zw. srebro złociste, zawierające do 28% złota, a w Chili — arkezyt, zawierający do 13,5% rtęci i będący przejściem do amalgamatu.

Najważniejszymi rudami srebra są: argentyt, pirargiryt, prustyt oraz kerargiryt. *Argentyt*, Ag_2S występuje w Saksonji, w Górach Kruszcowych, na Węgrzech, w Nowadzie, Boliwji, Peru, Chili oraz Meksyku. Krystalizuje w układzie regularnym i jest tak miękki, że daje się krajać nożem. *Pirargiryt*, $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ występuje zwykle w żyłach kruszcowych. Spotykamy go w Górach Kruszcowych, Harcu, Meksyku, Chili i Nowadzie. Jest barwy karmazynowo-czerwonej do ołowiano-szarej, o metalicznym diamentowym połysku. *Prustyt*, $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$ występuje w żyłach kruszcowych, często razem z pirargirytem, w Harcu, Górach Kruszcowych, Meksyku, Chili, Peru i Nowadzie. Jest przezroczysty lub przeświecający, barwy koszenillowo-czerwonej do karmazynowo-czerwonej. *Kerargiryt*, AgCl występuje najobficiej w Peru, Chili, Meksyku, Kolorado, Australji, Nowadzie a także w Kongsbergu i Harcu. Znaczne ilości srebra zawierają poza tem siarczki metali ciężkich, jak np. galena, blenda i inne, małe ilości znajdujemy stale w popiołach roślin lądowych oraz zwierząt. Woda morska zawiera również nieznaczne ilości srebra.

B. Otrzymywanie. Srebro otrzymuje się z właściwych rud srebra oraz ze srebronośnych rud innych metali (np. z rud ołowiowych) dwiema zasadniczymi metodami: 1) metodą suchą, która polega na rozpuszczaniu i nagromadzaniu srebra w innych metalach (w ołowiu, w miedzi lub w rtęci) i 2) metodą mokrą, polegającą na ługowaniu srebra odpowiednimi roztworami.

a) Metoda ołowiowa. W metodzie tej można odróżnić trzy stadja: 1) otrzymanie ołowiu surowego czyli hutniczego, 2) wzbogacenie ołowiu hutniczego w srebro i 3) otrzymywanie srebra ze wzbogaconego ołowiu zapomocą utleniania czyli t. zw. »odciągania«.

Rudy ubogie w srebro stapia się z rudami ołowiu i następnie przerabia na ołów hutniczy. Rudy bogate, zawierające przynajmniej 10% srebra, wrzuca się do stopionego ołowiu i poddaje się następnie procesowi »odciągania«.