

ługowane przez dłuższy czas wrzącą wodą, traci od 1 do 4% swych składników. Najodporniejsze na działanie wody okazały się szkła, zawierające glinę, czyli tlenek glinu.

Odporność szkieł na działanie rozcieńczonych wodnych roztworów kwasów i zasad jest w zwykłej temperaturze większa niemal, niż względem czystej wody. W temperaturze 100° roztwory kwasów, zwłaszcza kwasu solnego, działają natomiast bardzo silnie na szkło, wylugowując je.

Najbardziej odporne na działanie czystej wody i wodnych roztworów kwasów i zasad są pewne gatunki naczyniowego szkła jenajskiego, posiadającego następujący skład procentowy:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZnO	BaO	B ₂ O ₃
66,5	3,5	4,0	12	14.

Szkło jenajskie jest w wodzie prawie nierozpuszczalne. Każde szkło naczyniowe można zresztą uodpornić na działanie wody przez poddanie go jednogodzinnemu ługowaniu zapomocą pary wodnej.

Własności fizyczne. Z własności fizycznych szkieł najważniejsze są: twardość, rozszerzalność cieplna oraz przezroczystość. Twardość szkieł użytkowych waha się w granicach od 5 do 7, czyli między twardością apatytu i kwarcu. Współczynnik linjowy rozszerzalności cieplnej szkieł jest dosyć znaczny, wynosi bowiem dla szkieł pospolitych około $7,5 \cdot 10^{-6}$, a dla szkła jenajskiego $2 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-6}$, czyli rozszerzalność szkła jenajskiego jest bliska rozszerzalności gliny palonej. Wskutek tej znacznej rozszerzalności cieplnej wszystkie gatunki szkieł, ogrzane do temperatury 100° lub nieco powyżej 100° i następnie szybko ochłodzone przez zanurzenie do zimnej wody, pękają i rozpryskują się.

Pod względem przezroczystości większość zwykłych szkieł użytkowych jest niemal całkowicie bezbarwna, a ich zdolność pochłaniania promieni światła białego jest prawie równa zeru. Pochłaniają one natomiast zarówno promienie ultraczerwone, jak i ultrafioletowe. Zakładom jenajskim udało się jednak otrzymać gatunki szkieł optycznych niemal tak przezroczystych względem promieni ultrafioletowych — jak czyste szkło kwarcowe.

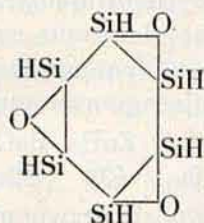
NIENASYCONE ZWIĄZKI KRZEMU.

☒ W r. 1921 Kautsky otrzymał przez działanie rozcieńczonym roztworem kwasu solnego w spirytusie na krzemek

wapnia CaSi_2 stałą substancję, krystalizującą w sześciokątnych płaskich tabliczkach. Związek ten, posiadający skład odpowiadający wzorowi $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$, otrzymał nazwę krzemoksenu. Powstaje on podczas reakcji:

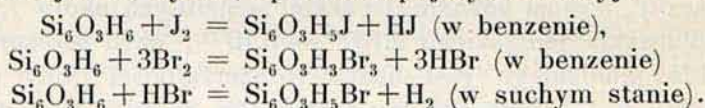


Dokładne badania chemiczne doprowadziły do wniosku, że związek ten posiada budowę pierścieniową:

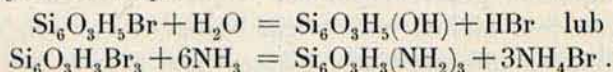


Związek ten, choć jest niewątpliwie w wysokim stopniu spolimeryzowany, cechuje wybitna zdolność do reakcji, w szczególności jest on bardzo silnym środkiem odtleniającym. Na powietrzu zapala się sam przez się, rozkłada też wodę, wydzielając z niej wodór. Jako ostateczny produkt utleniania powstaje zawsze kwas krzemowy. ☒

☒ Wodór krzemoksenu dosyć łatwo daje się zastąpić przez chlorowce, jak to wynika np. z następujących reakcji:



Związki chlorowcowe krzemoksenu są intensywnie zabarwione na kolor żółty lub zielony, zależnie od ich składu. Reagują one energicznie z wodą, amonjakiem oraz aminami alifatycznymi i aromatycznymi, np.:

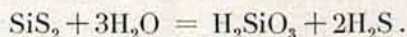


Powstałe przytem związki są intensywnie zabarwione, wykazują silną fluorescencję i świecą jasnym światłem podczas utleniania. ☒

ZWIĄZKI KRZEMU Z SIARKĄ.

Krzem tworzy z siarką dwa połączenia o składzie chemicznym: SiS_2 oraz SiS . Dwusiarczek krzemu SiS_2 otrzymujemy przez stopienie bezpostaciowego krzemu z podwójną

ilością siarki; krystalizuje on w bezbarwnych igłach, posiadających charakterystyczny połysk. Woda rozkłada dwusiarczek krzemu na kwas krzemowy oraz siarkowodor:



Siarczek krzemu SiS otrzymujemy przez ogrzewanie mieszaniny krzemku żelaza z siarką. Jest to czarna masa, która w temperaturze powyżej 1000° ulega przemianie i staje się żółta.

ZWIĄZKI KRZEMU Z WĘGLEM.

Ze związków krzemu z węglem najważniejszy jest węglik krzemu SiC . Krystaliczna odmiana tego węglika, zwana karborundem, otrzymuje się bezpośrednio przez działanie węgla na krzem w temperaturach od 1200 do 1400° , lub też przez stapianie mieszaniny węgla z krzemionką w piecach elektrycznych. Technicznie otrzymuje się karborund sposobem elektrotermicznym przez stapianie mieszaniny koksu z piaskiem, do której dodaje się nieco glinki oraz soli kamiennej.

Karborund krystalizuje w tabliczkach heksagonalnych, niemal tak twardych, jak diament (twardość jego = 9,5). Dzięki temu rysuje on z łatwością stal oraz rubiny. Ze względu na wielką twardość stosuje się go do wyrobu tarcz szlifierskich zamiast szmerglu. Jest to związek nadzwyczaj odporny na działanie czynników chemicznych. Nie utlenia się nawet w temperaturze płomienia dmuchawki wodorowej, a wolny chlor działa nań tylko powierzchownie nawet w temperaturze 600° . Nie działa nań również mieszanina kwasu siarkowego z fluorowodorowym. Stopione wodorotlenki potasowców rozkładają go natomiast na mieszaninę krzemianów oraz węglanów potasowców.

Przez stopienie mieszaniny piasku z rozdrobnionym koksem oraz trocinami drzewnymi otrzymuje się mieszaninę różnych związków tleno-węglowych krzemu, zwaną »silitem«, której głównym składnikiem jest, jak się zdaje, tlenowęglik krzemu $\text{Si}_2\text{C}_2\text{O}$. Mieszaninę tę otrzymujemy na dużą skalę metodami fabrycznymi; stosuje się ją do wyrobu naczyń ogniotrwałych, odpornych zarówno na działanie kwasów jak i zasad, a także na działanie metali stapianych oraz gazów płomiennych.

3. GERMAN Ge.

Występowanie i odkrycie. Trzeci z węglowców, german Ge należy do pierwiastków bardzo rzadkich, występujących tylko w nielicznych minerałach, w szczególności w argyrodycie oraz kaufieldycie, posiadających skład chemiczny wyrażający się wzorem $4\text{As}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$.

Odkrycia germanu dokonał niemiecki chemik Cl. Winkler w r. 1885 w argyrodycie freiberskim. Odkrycie to jest bardzo ważne i ciekawe z tego względu, że istnienie germanu zostało przepowiedziane już w r. 1871 przez rosyjskiego chemika Mendelejewa na podstawie podanego przezeń perjodycznego układu pierwiastków, o którym później będzie mowa. Mendelejew przewidział nie tylko własności tego nowego pierwiastka, nazwanego przezeń ekakrzemem (Es), ale również własności oraz zachowanie się jego związków. Podajemy poniżej zestawienie tych przewidzianych własności ekakrzemu z istotnymi własnościami germanu.

Ekakrzem	German
pierwiastek: cięż. atom. = 72,0, $d=5,5$	cięż. atom. = 72,6, $d=5,40$
$\text{Es}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$: $t_k=160^\circ$, $d=0,96$	$\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$: $t_k=160^\circ$, $d=0,98$
EsO_2 : łatwo odtlenia się węglem	GeO_2 : łatwo odtlenia się węglem i wodorem
EsS_2 : łatwo rozpuszczalny w $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	GeS_2 : łatwo rozpuszczalny w $(\text{NH}_4)_2\text{S}$
EsCl_4 ciekły: $t_w=90^\circ$, $d=1,9$	GeCl_4 : ciekły $t_w=86,5^\circ$, $d=1,89$
K_2EsF_4 : łatwiej rozpuszczalny niż K_2SiF_4 .	K_2GeF_4 : rozpuszcza się w 160 cz. H_2O ; K_2SiF_4 w 4000 cz. wody.

Z powyższego wynika, że przewidywania Mendelejewa sprawdziły się całkowicie, a tem samem przyczyniły się znacząco do rozpowszechnienia oraz uznania podanego przez niego układu perjodycznego pierwiastków.

Własności i charakter. Wolny german posiada wygląd metaliczny, kolor szaro-biały, krystalizuje w ośmiościanach układu regularnego i topi się w temperaturze $958,5^\circ$. W kawałkach zachowuje się on odpornie względem tlenu powietrza, w stanie sproszkowanym natomiast tli się powoli podczas ogrzewania.

Pod względem zachowania chemicznego german zajmuje stanowisko pośrednie między krzemem a cyną, zbliżając się

bardziej do tej ostatniej. Podobnie jak cyna, tworzy z innymi pierwiastkami połączenia dwu- oraz cztero-wartościowe. Oba tlenki, GeO i GeO_2 posiadają zarówno słaby charakter kwasowy, jak i zasadowy. Dwusiarczek GeS_2 tworzy z siarczkiem amonu $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, podobnie jak siarczki cyny, arsenu i antymonu, złożone siarkosole np. $(\text{NH}_4)_2\text{GeS}_4$.

ZWIĄZKI Z WODOREM I CHLOROWCAMI.

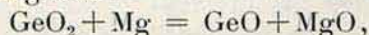
German tworzy z wodorem gazowy związek, którego skład odpowiada wzorowi GeH_4 . Jest to gaz, skraplający się w temperaturze $-88,5^\circ$ pod ciśnieniem 1 atmosfery. Z chlorowcami german tworzy połączenia dwóch typów, a mianowicie:



bardziej podobne do odpowiednich związków cyny, aniżeli połączeń krzemu. Przez działanie stężonego kwasu solnego na stop germanu z magnezem otrzymuje się »germanochloroform« GeHCl_3 , podobny do »krzemochloroformu« (str. 556).

ZWIĄZKI TIENOWE.

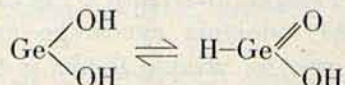
German tworzy z tlenem dwa połączenia, których skład odpowiada wzorom GeO i GeO_2 . Oba one są stałe. Tlenek germanu GeO otrzymuje się przez odtlenianie dwutlenku GeO_2 zapomocą magnezu:



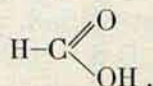
lub przez odwodnienie wodorotlenku $\text{Ge}(\text{OH})_2$, otrzymanego przez hydrolizę chlorku germanu GeCl_2 :



Powstający w powyższej reakcji wodorotlenek germanu $\text{Ge}(\text{OH})_2$ izomeryzuje się:

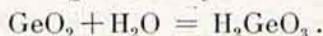


Produktem jego izomeryzacji jest słaby kwas, podobny do kwasu mrówkowego:

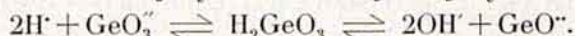


Dwutlenek germanu GeO_2 otrzymuje się bezpośrednio przez spalanie germanu w powietrzu, jako biały proszek, nieco rozpuszczalny w wodzie. Jego wodne roztwory wykazują re-

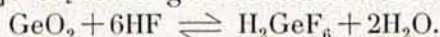
akcję kwaśną, wobec czego prawdopodobne jest, że występuje w nich kwas metagermanowy:



Ponieważ jednak dwutlenek germanu rozpuszcza się łatwo zarówno w roztworach zasad, jak i silnych kwasów, przeto w rzeczywistości jest on elektrolitem amfoterycznym, odszczepia bowiem zarówno jony wodorowe, jak i jony wodorotlenowe:



Przez działanie kwasu fluorowodorowego na dwutlenek germanu otrzymuje się kwas germanofluorowodorowy:



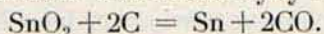
Sól potasowa tego kwasu jest trudnorozpuszczalna i używa się do oddzielenia germanu od innych pierwiastków.

4. C Y N A Sn.

Historja. Cyna Sn znana była już w czasach przedhistorycznych, jak świadczą wykopaliska różnych naczyń, narzędzi oraz broni, wyrabianych bądź z cyny metalicznej, bądź też z jej stopów z miedzią, zwanych bronzem (epoka »bronzowa«). W starożytnym Egipcie naczynia i narzędzia bronzowe były dosyć rozpowszechnione. W XVI wieku poczęto stosować sole cyny w farbiarstwie, a w wieku XVII poczęto wyrabiać na dużą skalę żelazną blachę cynowaną (pobielaną).

Występowanie. Cyna rodzima występuje w przyrodzie bardzo rzadko i w małych tylko ilościach. Najważniejszą rudą cynową jest dwutlenek cyny, zwany kamieniem cynowym, kruszcem cynowym albo kasyterytem. W Europie kamień cynowy występuje w Czeskich Górach Krušcowych, w Kornwalu w Anglii, a także we Francji, Hiszpanji i Portugalji. Najważniejsze i najobfitsze złoża kamienia cynowego znajdują się na półwyspie Malakka oraz na wyspie Banka w Indjach Wschodnich. Zawartość cyny w tym kruszcu jest nieznaczna, wynosi bowiem zaledwie 0,2 do 2%. Prócz dwutlenku spotyka się w przyrodzie również siarczek cyny SnS, zwany staninem, izomorficzny z siarczkami żelaza FeS i cynku ZnS.

Otrzymywanie. Cynę metaliczną otrzymuje się niemal wyłącznie przez odtlenianie dwutlenku cyny zapomocą węgla:

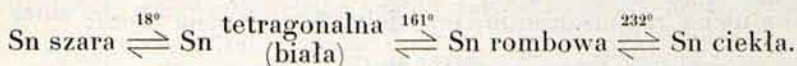


W tym celu kamień cynowy poddaje się naprzód prażeniu

w celu usunięcia siarki i arsenu, a następnie miesza się go z węglem antracytowym i ogrzewa w odpowiednich piecach. Wytopiony metal traktuje się kwasem solnym oraz sodą w celu usunięcia domieszek bizmutu i wolframu, a następnie odlewa się w formy. Proces odtleniania odbywa się w temperaturze niezbyt wysokiej i daje się z łatwością zademonstrować. W tym celu mieszaninę dwutlenku cyny ze sproszkowanym węglem drzewnym, nasypaną do tygla porcelanowego, pokrywa się warstwą kwaśnego węglanu sodu i ogrzewa na palniku gazowym. Po pewnym czasie zawartość tygla topi się. Po ochłodzeniu rozbija się tygiel aby pokazać zebrany na dnie metal.

W nowszych czasach znaczne ilości cyny regeneruje się z cynowanej blachy żelaznej, używanej do wyrobu puszek do konserw. W tym celu blachę tę poddaje się działaniu chloru gazowego pod ciśnieniem. Otrzymany w ten sposób chlorek cyny rozkłada się elektrolitycznie (z tego źródła otrzymuje się rocznie 6000 do 9000 tonn cyny).

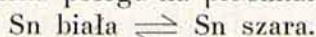
Odmiany alotropowe. Cyna metaliczna występuje w trzech różnych odmianach alotropowych, trwałych w następujących granicach temperatur



Srebnobiała cyna tetragonalna jest zwykłą postacią tego pierwiastka, spotykaną w życiu codziennym. Posiada ona gruboziarnistą budowę krystaliczną. Dlatego podczas zginania pałeczek cynowych słychać wyraźnie zgrzyt (chrzęst), wywołowany ścieraniem się oraz kruszeniem jej kryształów. Mimo tej budowy gruboziarnistej cyna jest metalem kowalnym i daje się z łatwością rozwałcowywać na cienkie blaszki, zwane cynfolją. Stosuje się ją do zawijania różnych towarów, jak np. herbaty, czekolady i t. p.

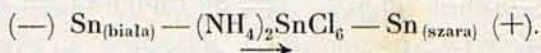
W zwykłych warunkach temperatury ta cyna tetragonalna jest w istocie rzeczy nietrwałą odmianą tego pierwiastka. Poniżej temperatury 18° powinna się ona samorzutnie zamieniać na cynę »szarą«, czyli szary proszek niespawalny. W rzeczywistości naczynia i wyroby cynowe ulegają czasem t. zw. »ospie cynowej«, polegającej na tem, że przedmioty te pokrywają się powoli wzdęciami brodawkowemi, które następnie rozpadają się na proszek, pozostawiając po sobie jamki.

Istota tego zjawiska polega na przemianie odwracalnej:



W pobliżu temperatury przemiany szybkość tego procesu jest bardzo mała, wzrasta ona jednak bardzo szybko wraz z obniżeniem temperatury i osiąga maksimum w temperaturze -48° , jak tego dowiodły badania doświadczalne holenderskiego uczonego E. Cohena. Okoliczność ta tłumaczy nam, dlaczego przedmioty cynowe mogą przetrwać całe stulecia w temperaturach dość niskich, nie ulegając przemianie na cynę szarą. Skoro jednak przemiana ta raz się rozpocznie, przebiega nawet w pobliżu 0° w tempie wprawdzie powolnym, lecz uchwytym. W obecności roztworów pewnych soli cyny, zwłaszcza soli pinkowej $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$, przemiana cyny białej na szarą przebiega już w temperaturach -10° do -20° w tempie dosyć szybkim.

⊗ Na tem zachowaniu się cyny polega »ogniwo przemiany«, podane przez Cohena i van Eijka. Ogniwo posiada kształt litery H, napełnione jest roztworem soli pinkowej. Obie elektrody są cynowe: jedna elektroda składa się z cyny białej, druga z cyny szarej. Poniżej temperatury przemiany biała cyna ulega rozpuszczeniu, wydziela się zaś cyna szara:



Prąd przechodzi przez ogniwo w kierunku, wskazanym przez strzałkę. Natomiast powyżej temperatury przemiany szara cyna rozpuszcza się, biała zaś wydziela i prąd biegnie w odwrotnym kierunku. ⊗

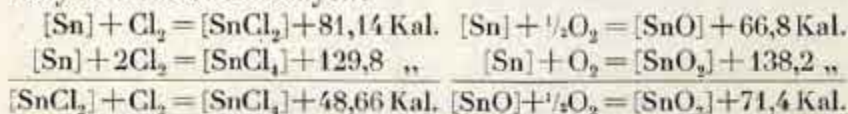
⊗ Wspomniana wyżej »ospa cynowa« dotyka zwykle tych przedmiotów cynowych, które w zimie pozostają w miejscach nieopalanach, a więc niszczy ona rury organów w kościołach, przedmioty sztuki, medale i różne zabytki przeszłości, wykonane z cyny i przechowywane w nieogrzewanych muzeach i t. p. Koniecznym środkiem zapobiegawczym przeciwko rozpowszechnieniu się tej »choroby« w danym miejscu jest natychmiastowe usunięcie »chorych« przedmiotów, gdy tylko pierwsze przejawy zostaną zauważone. ⊗

Własności chemiczne. Cyna biała metaliczna nie zmienia się na powietrzu w zwykłej temperaturze. Wykazuje ona znaczną odporność na działanie rozcieńczonych roztworów kwasów i zasad i dlatego jest stosowana na wielką skalę do po-

krywania innych metali, w celu zabezpieczenia ich zarówno od działania tlenu atmosferycznego, jak i słabych kwasów. W tym celu pobiela się czyli cynuje naczynia miedziane oraz blachę żelazną, służącą do wyrobu różnych naczyń, puszek i t. p. W wyższych temperaturach cyna spala się na dwutlenek cyny. Stężone kwasy np. kwas solny rozpuszczają ją dość szybko.

Ze względu na własności fizyczne należałoby zaliczyć cynę właściwie do metali ciężkich. Pod względem własności chemicznych zbliża się ona bardziej do metali, aniżeli do metaloidów. Z poprzednimi węglowcami ma tyle tylko wspólnego, że w znacznej części związków występuje jako pierwiastek czterowartościowy oraz że wyższy jej tlenek SnO_2 posiada charakter bezwodnika kwasowego. Niższy natomiast tlenek SnO , wyprowadzający się od cyny dwuwartościowej, ma charakter tlenku metalicznego, daje bowiem z kwasami sole cynawe. Charakter metaloidowy cyny przejawia się w zdolności związków cyny dwuwartościowej — czyli związków cynawy — do samorzutnego przechodzenia w związki cyny czterowartościowej — czyli w związki cynowe.

Przejęciu związków cynawych w cynowe towarzyszy wydzielanie się znacznych ilości ciepła, jak to wynika z następujących danych termochemicznych:



ZWIĄZKI CYNAWE.

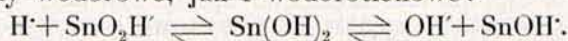
☒ Cyna nie daje trwałych połączeń z wodorem. Paneth dowiódł jednak, że podczas rozpuszczania stopu cyny z magnezem w kwasie solnym powstaje oprócz wodoru również »cynowódor«. Jeśli bowiem powstający wodór przeprowadzić przez rozpaloną rurkę, to na ścianach wydzieli się »zwierciadło cynowe«. ☒

Związki cyny z chlorowcami są natomiast znane powszechnie. Najważniejszy z nich jest chlorek cynawy SnCl_2 , otrzymywany przez ogrzewanie cyny metalicznej w strumieniu gazowego chlorowodoru, jako biała masa przeświecająca, topiąca się w temperaturze $246,8^\circ$. Można go otrzymać również przez działanie stężonym kwasem solnym na cynę. Podczas odparowywania roztworów wykryształizuje wówczas sól dwuwodna

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, zwana w mowie potocznej wprost solą cynawą. Sól ta jest stosowana na dużą skalę w farbiarstwie, jako środek silnie odtleniający, dzięki łatwości, z jaką przechodzi w chlorek cynowy SnCl_4 . Chlorek cynawy rozpuszcza się dosyć łatwo w wodzie. Dodanie kwasu solnego do wody początkowo zmniejsza jego rozpuszczalność w myśl prawa o iloczynie rozpuszczalności, następnie jednak zwiększa ją, wskutek tworzenia się złożonego kwasu chlorocynawego $\text{SnCl}_2 \cdot \text{HCl}$, czyli HSnCl_3 .

Podobne połączenia cyna tworzy z innymi chlorowcami: fluorek cynawy SnF_2 , bromek cynawy SnBr_2 oraz jodek cynawy SnI_2 . Są to substancje krystaliczne, w wodzie rozpuszczalne. Z chlorowcowodorami tworzą one kwasy zespolone chlorowcocynewe: HSnF_3 , HSnBr_3 , HSnI_3 .

Silne zasady (np. wodorotlenek sodowy) strącają z niezbyt rozcieńczonych wodnych roztworów chlorku cynawego wodorotlenek cynawy $\text{Sn}(\text{OH})_2$, który rozpuszcza się w nadmiarze zasad. Tłumaczymy to tem, że wodorotlenek cynawy jest wodorotlenkiem amfoterycznym, odszczepia bowiem zarówno jony wodorowe, jak i wodorotlenowe:



Zachowuje się on więc jako słaba zasada i tworzy sole tego rodzaju, jak np. chlorek cynawy SnCl_2 , azotan cynawy $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$, siarczan cynawy SnSO_4 i t. p. Sole te są w wodnych roztworach silnie shydrolizowane i wykazują odczyn kwaśny. Względem silnych zasad natomiast wodorotlenek cynawy wykazuje charakter słabego kwasu i tworzy z nimi sole zwane cyninami, np. cynin sodowy $\text{Sn}(\text{ONa})_2$, cynin potasowy $\text{Sn}(\text{OK})_2$ i t. p. Sole te są jeszcze silniej shydrolizowane i wykazują odczyn wybitnie zasadowy. W roztworach słabych zasad, np. w roztworach wodorotlenku amonowego wodorotlenek cynawy zupełnie się nie rozpuszcza, nie tworzy bowiem z nimi soli.

Siarkowódór strąca z roztworów soli cynawych siarczki cynawy SnS , jako czarno-brązowy osad, rozpuszczający się w roztworach siarczków potasowców wskutek tworzenia siarkosoli, np. $\text{SnS} + \text{Na}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{SnS}_2$.

ZWIĄZKI CYNOWE.

Z połączeń chlorowcowych cyny czterowartościowej najważniejszy jest chlorek cynowy SnCl_4 , t. zw. spiritus fumans Libavii. Otrzymuje się go przez rozpuszczenie cyny metalicz-

nej w wodzie królewskiej, lub też działanie chlorem na cynę granulowaną. Jest on ciężką cieczą ($d = 2,229$), dymiącą na powietrzu, krzepnącą w temperaturze $-32,7^{\circ}$, a wrzącą w $112,1^{\circ}$. Ze stężonych wodnych roztworów wykryształizowuje on z różną zawartością wody krystalizacyjnej, zależnie od warunków temperatury, mianowicie z 3, 4, 5, 8 oraz 9-oma cząsteczkami wody. Najtrwalszy z tych związków jest chlorek pięciowodny $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, stosowany w technice jako zaprawa (bejca) farbiarska.

Chlorek cynowy tworzy z kwasem solnym zespolony kwas chlorocynowy, który z wodnych roztworów wydziela się w postaci blaszek, zawierających 6 cząsteczek wody: $\text{H}_2\text{SnCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Sole tego kwasu, zwłaszcza sól sodowa $\text{Na}_2\text{SnCl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oraz amonowa $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ (sól pinkowa) są stosowane w drukarstwie i farbiarstwie materiałów włókienniczych.

Najwięcej rozpowszechnionym związkiem czterowartościowej cyny jest niewątpliwie tlenek cynowy SnO_2 , występujący w trzech postaciach polimorficznych: kryształach tetragonalnych, heksagonalnych oraz rombów. Jest to najważniejszy kruszec cynowy, zwany kamieniem cynowym. Całkiem przezroczyste kryształy tlenku cynowego posiadają silny połysk, przypominający diamenty oraz znaczną twardość, dochodzącą do 7. Tlenek ten ma charakter bezwodnika kwasowego. Wyprowadza się z niego trzy różne kwasy cynowe, zwane kwasem cynowym, metacynowym oraz paracynowym.

Kwas cynowy (ortocynowy) wzoru H_4SnO_4 otrzymuje się zazwyczaj przez działanie amonjaku na wodne roztwory chlorku cynowego, jako biały osad, który wkrótce po wytrąceniu rozpuszcza się zarówno w roztworach silnych zasad, jak i silnych kwasów. Z kwasami daje on sole cynowe, np. $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ i t. p. W temperaturze 100° traci jedną cząsteczkę wody, zamieniając się na związek o wzorze H_2SnO_3 .

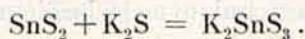
Przez działanie stężonego kwasu azotowego na cynę metaliczną otrzymujemy mieszaninę kwasu ortocynowego z kwasem metacynowym $(\text{H}_4\text{SnO}_4)_x$. Traktując tę mieszaninę nadmiarem wodorotlenku sodowego, otrzymujemy sole sodowe obu tych kwasów; sól kwasu ortocynowego przechodzi do roztworu, sól zaś kwasu metacynowego pozostaje w osadzie. Rozkładając tę ostatnią silnymi kwasami, otrzymujemy wolny kwas metacynowy w postaci substancji galaretowa-

tej o składzie, odpowiadającym wzorowi $(\text{H}_4\text{SnO}_4)_x$. Na powietrzu galareta ta traci część wody i zamienia się na związek $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_x$.

Kwas paracynowy $(5\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ otrzymujemy przez kilkogodzinne gotowanie kwasu metacynowego z wodą.

Dwutlenkowi cyny odpowiada dwusiarczek cyny SnS_2 , otrzymywany w postaci żółtego niekrystalicznego osadu podczas strącania wodnych roztworów soli cynowych siarkowodorem. W postaci krystalicznej związek ten otrzymuje się suchą metodą przez prażenie amalgamatu cyny z kwiatem siarkowym i chlorkiem amonu. Znany on jest pod nazwą blichtru i stosuje się w introligatorstwie, jako tania pozłota oraz w malarstwie olejnym, jako farba złota.

Dwusiarczek cyny rozpuszcza się w roztworach siarczków potasowców, tworząc związki krystaliczne, zwane siarkocynianami, np.:



5. O Ł Ó W Pb.

Historja. Ołów Pb znany był już w starożytnym Egipcie pod nazwą ołowiu czarnego, w przeciwieństwie do cyny, zwanej ołowiem białym. Rzymianie stosowali go na większą skalę do wyrobu rur wodociagowych.

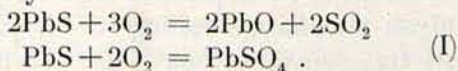
Występowanie i otrzymywanie. Ołów należy do metali dosyć rozpowszechnionych w przyrodzie. Występuje przeważnie w połączeniach z siarką, jako t. zw. blyszcz ołowiuowy PbS , czyli galena. Najobfitsze złoża galeny w Europie znajdują się w Hiszpanji i w Niemczech, w Saskich Górach Kruszcowych oraz na Górnym Śląsku. Najbogatsze jednak złoża galeny posiadają Stany Zjednoczone. Światowa produkcja ołowiu wynosiła w r. 1926 około 1602500 tonn, z czego na Stany Zjednoczone przypadało 675000, na Hiszpanję 148700, na Niemcy 76200, na Belgię 60800, na Meksyk 173100 i na Kanadę 120000 tonn.

Otrzymywanie ołowiu z galeny odbywa się trzema różnemi sposobami.

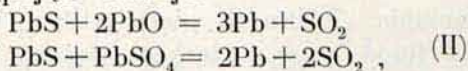
1) Sposób osadowy, polega na wytopianiu kruszcu z dodatkiem żelaza w odpowiednich piecach, wskutek czego zachodzi następująca reakcja podwójnej wymiany:



2) Prażenie złożone, wykonywane jest w dwóch stadiach. Naprzód rudę oczyszczoną i wzbogaconą praży się w piecach wobec dostępu powietrza, wskutek czego zachodzą następujące procesy:



Gdy się w ten sposób utleni około $\frac{2}{3}$ ilości galeny, zamyka się dostęp powietrza i ogrzewa silniej całą masę. Zachodzą wówczas następujące reakcje:



wskutek których wydziela się ołów metaliczny.

3) Wreszcie prażenie redukcyjne polega na następujących procesach. Naprzód praży się rudę wobec dostatecznego dostępu powietrza, wskutek czego cała ilość siarczku zamienia się na tlenek:



Następnie zaś otrzymany w ten sposób produkt miesza się z koksem z dodatkiem związków żelazowych i wytapia w wielkich piecach.

Wytopiony zapomocą tych sposobów ołów surowy zawiera stale mniejsze lub większe ilości metaloidów, jak np. arsen, antymon, bizmut i metali, jak srebro, miedź, cynk, żelazo i nikiel, dlatego też poddaje się go jeszcze procesowi rafinacji, czyli oczyszczenia.

Własności i zastosowanie. Ołów występuje w dwóch odmianach alotropowych, z których trwalsza krystalizuje w układzie regularnym, nietrwała zaś w układzie jednoskośnym. Jest to metal łatwotopliwy ($t_f = 327,4^\circ$) o dużej gęstości ($d = 11,34$), bardzo miękki (twardość 1,5) i plastyczny, dzięki czemu daje się dowolnie ugniatać i formować. A że w dodatku jest dosyć odporny na działanie czynników atmosferycznych oraz kwasów i zasad, znalazł więc w technice szerokie zastosowanie praktyczne.

Ołów jest stosowany w szczególności do wyrobu rur gazowych i wodociagowych oraz komór reakcyjnych, stosowanych w fabrykach kwasu siarkowego sposobem komorowym, do układania wież reakcyjnych oraz uszczelniania aparatów metalowych, stosowanych w przemyśle chemicznym, do wyrobu panwi, używanych do zagęszczania kwasu siarkowego komo-

rowego, do wyrobu pocisków, śrutu, akumulatorów i t. p. Stopy ołowiu z innymi metalami znalazły również szersze zastosowanie praktyczne.

Własności chemiczne. Ołów posiada na świeżych powierzchniach silny połysk metaliczny srebrzysto-biały. W zetknięciu z tlenem powietrza powierzchnia jego szybko matowieje i ciemnieje wskutek tworzenia się cieniutkiej warstewki podtlenku ołowiu Pb_2O albo tlenku PbO . Warstewka ta przylega bardzo ściśle do metalu i chroni go w ten sposób od dalszego utleniania. Z innych pierwiastków najenergiczniej działa na ołów fluor, a ze związków stężony kwas azotowy. Działają nań również kwas fluorowodorowy oraz siarkowy, jednak tylko powierzchownie.

Na wzmiankę zasługuje w szczególności działanie wody na ołów. W czystej wodzie destylowanej, nie zawierającej dwutlenku węgla, rozpuszcza się około 140 mgr ołowiu na litr pod postacią wodorotlenku ołowiawego $Pb(OH)_2$. W zwykłej wodzie źródlanej i wodociągowej, zawierającej stale dwutlenek węgla, rozpuszcza się natomiast zaledwie około 14 mgr ołowiu. Dzięki tej okoliczności można stosować ołów do wyrobu rur wodociągowych. Wszystkie związki ołowiu są silnie trujące dla organizmów zwierzęcych dlatego, że raz pobrane, nie wydzielają się one z organizmu, lecz gromadzą w nim, wywołując ciężkie cierpienia chroniczne (zatrucia zecerów i robotników w hutach ołowianych).

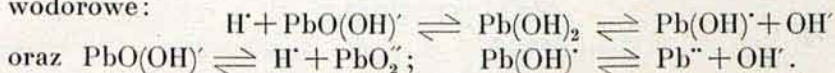
Ołów występuje podobnie jak cyna, jako pierwiastek dwu- oraz cztero-wartościowy. W pochodnych ołowiu dwuwartościowego, jak np. w tlenku ołowiu PbO , przeważa charakter zasadowy, w pochodnych zaś ołowiu czterowartościowego, jak np. w dwutlenku ołowiu PbO_2 — charakter kwasowy.

ZWIĄZKI OŁOWIAWE.

Ze związków ołowiu dwuwartościowego, zwanych ołowiami, najbardziej znany jest tlenek ołowiu PbO , otrzymywany technicznie przez utlenianie ołowiu zapomocą tlenu powietrza w temperaturach niezbyt wysokich. Jest to jasnożółty proszek, zwany masykotem. Ta żółta odmiana tlenku ołowiu jest w zwykłej temperaturze nietrwała i zamienia się samorzutnie na odmianę czerwoną, szybkość tej przemiany jest jednak bardzo mała. Trwała czerwona odmiana tlenku, zwana

glejtą, otrzymuje się bądź przez dłuższe gotowanie wodorotlenku ołowiawego $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ze stężonym wodorotlenkiem potasowym, bądź też przez stopienie masykotu ($t_f = 870^\circ$).

Pod działaniem wody tlenek ołowiu zmienia się na wodorotlenek $\text{Pb}(\text{OH})_2$, trudnorozpuszczalny w wodzie, natomiast łatworozpuszczalny zarówno w kwasach, jak i w roztworach silnych zasad. Wodorotlenek ołowiawy jest zatem, podobnie jak wodorotlenek cynawy, wodzianem amfoterycznym, odszczepiają bowiem w nieznacznym stopniu jony wodorotlenowe oraz wodorowe:



W wodorotlenku ołowiawym przeważa charakter zasadowy, to też jego połączenia z kwasami są istotnymi solami.

Przeważająca większość soli ołowiawych jest trudnorozpuszczalna w wodzie. Łatworozpuszczalne są: azotan $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ oraz octan ołowiawy $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, zwany powszechnie cukrem ołowiowym ze względu na słodki smak. Cukier ołowiowy otrzymuje się przez rozpuszczanie tlenku ołowiu w kwasie octowym. Krystalizuje on w dużych kryształach jednoskośnych i stosuje się na większą skalę w technice, zwłaszcza w farbiarstwie. Octany zasadowe, a mianowicie $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})\text{OH}$ oraz $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2$ stosuje się w medycynie jako t. zw. ocet ołowiowy (woda gulardowa).

Większe znaczenie praktyczne posiadają węglany ołowiu.

Normalny węgiel ołowiu PbCO_3 otrzymuje się przez strącanie na zimno roztworów azotanu lub octanu ołowiawego nadmiarem węglanów potasowców:



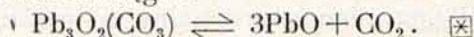
albo zapomocą przepuszczenia dwutlenku węgla przez roztwór octanu ołowiawego, ogrzany do temperatury 40° .

☒ Obojętny węgiel ołowiawy PbCO_3 ulega dysocjacji termicznej w temperaturze $262,5^\circ$ pod ciśnieniem 1 atmosfery i wydziela dwutlenek węgla. Dysocjacja węglanu ołowiawego nie odbywa się jednak odrazu na dwutlenek węgla i na tlenek ołowiu:

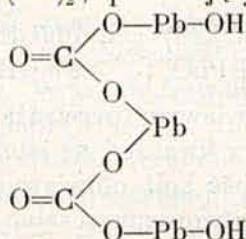


Badania Centnerszvera, Falcka i Awerbuchy dowiodły, że podczas dysocjacji obojętnego węglanu powstają fazy pośrednie tlenowęglanów $(\text{PbO})_m(\text{PbCO}_3)_n$, z których każdy

posiada określoną temperaturę dysocjacji (t_d): $\text{Pb}_8\text{O}_3(\text{CO}_3)_5$ ($t_d = 286^\circ$), $\text{Pb}_2\text{O}(\text{CO}_3)$ ($t_d = 346^\circ$), $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{CO}_3)$ ($t_d = 400^\circ$). Ostatni z tych tlenowęglanów dysocjuje w temperaturze 400° na tlenek ołowiu i dwutlenek węgla:



Normalny węglan PbCO_3 jest w wodzie bardzo trudnorozpuszczalny, nieco obficie w wodzie, zawierającej wolny dwutlenek węgla. W temperaturze 70° woda hydrolizuje go na węglan zasadowy $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, posiadający następującą budowę:



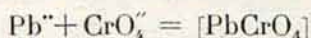
Ten ostatni jest jedną z najważniejszych soli ołowiu, stanowi on bowiem główny składnik bieli ołowiowej, najcenniejszej mineralnej farby białej. Biel ołowiowa znana była już Pliniuszowi. Dawniej otrzymywano ją dwoma sposobami, holenderskim i niemieckim. Oba one polegają na powolnym utlenianiu ołowiu tlenem powietrza na tlenek ołowiu, a następnie na zamianie powstałego tlenku na węglan, działaniem gazowego dwutlenku węgla. Najdawniejszy holenderski sposób otrzymywania bieli ołowiowej polega na tem, że płyty ołowiane, zwinięte spiralnie w rulony, wstawia się do garnków glinianych, wewnątrz polewanych, na dnie których znajduje się ocet. Garnki te przykrywa się niezbyt szczelnie taflami ołowianymi i zagrzebuje w warstwach nawozu końskiego. Wskutek fermentacji, zachodzącej w tym nawozie, temperatura jego podnosi się powyżej temperatury otaczającego powietrza, ocet paruje i w zetknięciu z ołowiem tworzy w obecności tlenu powietrza zasadowy octan $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2$. Wydzielający się z nawozu dwutlenek węgla rozkłada ten octan zasadowy na octan normalny oraz na węglan zasadowy, czyli na biel ołowiową. Z otrzymanego w ten sposób produktu surowego usuwa się nierozłożony octan zapomocą ługowania gorącą wodą.

Niemiecki sposób otrzymywania bieli ołowiowej polega na stosowaniu sztucznie ogrzewanych komór drewnianych; wzdłuż

ścian umocowuje się szeregi łąt drewnianych, z których zwieszają się blachy ołowiane. Podłogę komór pokrywa się warstwą substancji gnijących, wydzielających dwutlenek węgla i przesiąkniętych octem.

W nowszych czasach biel ołowiową otrzymuje się przeważnie na drodze elektrolitycznej.

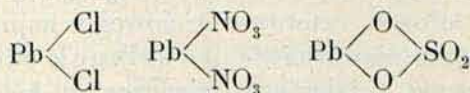
☒ Chromian ołowiawy $PbCrO_4$ powstaje przez dodanie chromianu albo dwuchromianu potasu do roztworu, zawierającego jony Pb^{2+} :



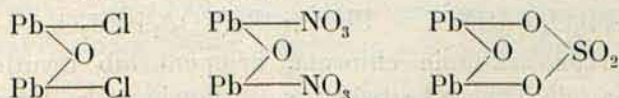
Jest to jasnożółty osad, trudnorozpuszczalny w wodzie, używany jako farba żółta. Podobnie jak węglan ołowiawy tworzy łatwo sole zasadowe, zabarwione na kolor pomarańczowy albo czerwony, zależnie od ich składu. Czerwoną sól otrzymuje się przez zmieszanie roztworów octanu ołowiawego z sodą i dwuchromianem potasu. Skład jej odpowiada — według badań K. Jabłczyńskiego — wzorowi $Pb_2(OH)_2CrO_4$. ☒

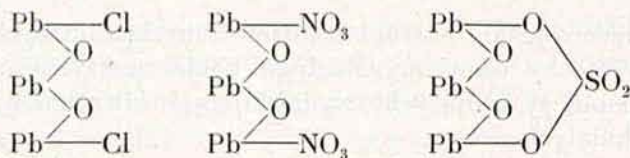
Z innych soli ołowiawych na osobną wzmiankę zasługują połączenia z chlorowcami, a mianowicie chlorek $PbCl_2$, bromek $PbBr_2$ oraz jodek ołowiawy PbJ_2 , trudnorozpuszczalne w wodzie zimnej, nieco łatwiej w wodzie gorącej. Jodek ołowiawy krystalizuje w pięknych złocistych płatkach, jeśli rozcieńczony roztwór azotanu ołowiawego, ogrzany do temperatury wrzenia, zadać rozcieńczonym roztworem jakiegokolwiek jodku, np. KJ.

Jak już zaznaczono wyżej, wodorotlenek ołowiawy jest słabą zasadą o charakterze amfoterycznym. Jako zasada dwuwartościowa, tworzy on sole zasadowe nie tylko ze słabymi kwasami, takimi, jak kwas węglowy H_2CO_3 lub octowy CH_3COOH , ale i z kwasami mocnymi, np. kwasem solnym, azotowym lub siarkowym. Prócz chlorków, azotanów i siarczanów normalnych

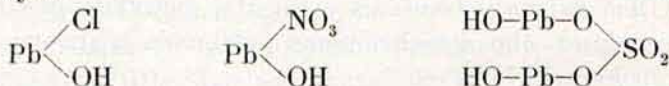


znamy sole typów następujących:





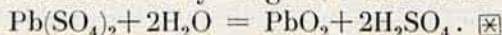
które można rozpatrywać, jako bezwodniki następujących soli zasadowych:



Tlenkowi ołowiu odpowiada siarczek PbS, występujący w przyrodzie jako t.zw. błyszcz ołowiawy, w postaci dużych kryształów układu regularnego o połysku metalicznym. Otrzymuje się go sztucznie przez ogrzewanie ołowiu w parach siarki, lub też na drodze mokrej przez działanie siarkowodorem na roztwory soli ołowiawych. Siarczek ołowiu, otrzymany na drodze mokrej, jest bezpostaciowy. Krystaliczny siarczek ołowiu przewodzi dość dobrze prąd elektryczny. Przewodnictwo to wzrasta wraz z temperaturą, jest przeto przewodnictwem elektrolitycznym, a nie metalicznym.

ZWIĄZKI OŁOWIOWE.

☒ Sole czterowartościowego ołowiu, zwane ołowiwami, są naogół nietrwałe, w szczególności zaś łatwo ulegają hydroli-zie. Podczas przepuszczania chloru do roztworu dwuchlorku ołowiu w dymiącym kwasie solnym powstaje w roztworze żółty czterochlorek ołowiu PbCl_4 , łatwo ulegający dysocjacji. Przez dodanie chlorku amonu do roztworu otrzymuje się kryształy zespolonej soli ołowiochlorowodorowej $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$. Siarczan ołowiowy $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ otrzymany został przez Elbsa zapomocą elektrolizy stężonego kwasu siarkowego na ołowianej anodzie. W obecności wody ulega on całkowicie hydroli-zie:



Ze związków ołowiu czterowartościowego najbardziej charakterystyczny jest niewątpliwie dwutlenek ołowiu PbO_2 , otrzymywany przez działanie rozcieńczonym kwasem azotowym na minję:

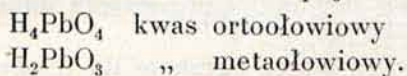


lub też przez działanie chlorem, bromem lub dwutlenkiem wodoru na alkaliczne roztwory soli ołowiawych. Otrzymuje

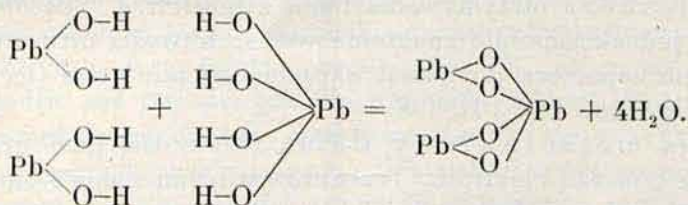
się go również zapomocą elektrolizy siarczanu ołowiowego w roztworach kwasu siarkowego.

Dwutlenek ołowiu jest proszkiem krystalicznym, koloru ciemnobrązowego, prawie czarnego. Jest on środkiem silnie utleniającym: siarka lub fosfor czerwony, rozcierane z dwutlenkiem ołowiu, zapalają się samorzutnie. Na tem polega zastosowanie dwutlenku ołowiu do wyrobu zapalek szwedzkich oraz w laboratoriach chemicznych do analizy elementarnej, jako środka utleniającego. Niektóre palne substancje gazowe, takie jak np. siarkowodór, ulegają samozapaleniu podczas przepuszczania nad dwutlenkiem ołowiu (rys. 169).

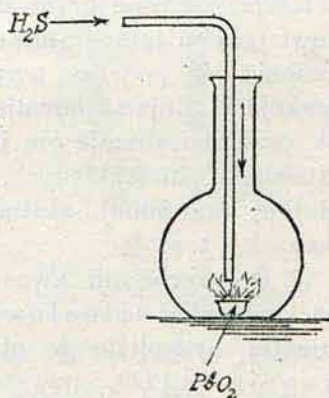
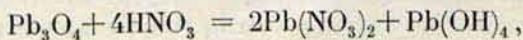
Dwutlenek ołowiu posiada, podobnie jak tlenek, charakter amfoteryczny, czyli tworzy z wodą wodorotlenki o charakterze zasadowo-kwasowym. W przeciwieństwie do tlenku ołowiu, przeważa w nim jednak charakter kwasowy. Z wodorotlenków ołowiowych znane są dwa następujące:



Z soli kwasu ortoolowiowego najciekawsza i najważniejsza jest niewątpliwie t. zw. minja Pb_3O_4 , którą można rozpatrywać jako sól ołowiawą kwasu ortoolowiowego:



Najwymowniejszym faktem, potwierdzającym pogląd, że minja ma charakter soli, jest jej zachowanie się względem silnych kwasów. Jeśli podziałamy na nią np. kwasem azotowym, który tworzy z ołowiem sole rozpuszczalne, odbierze on jej zasadę, czyli wodorotlenek ołowiawy i uwolni kwas ortoolowiowy:



Rys. 169.

Spalanie siarkowodoru w zetknięciu z PbO_2 .

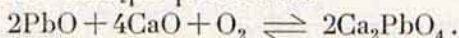
który, jako połączenie nietrwałe, odszczepia natychmiast wodę i wydziela dwutlenek ołowiu:



Reakcję tę można z łatwością obserwować, minja jest bowiem proszkiem czerwonym, trudnorozpuszczalnym w wodzie. Jeśli zadać minję kwasem azotowym, czerwone zabarwienie proszku znika i zamienia się na brązowo-czarne, charakterystyczne dla dwutlenku ołowiu.

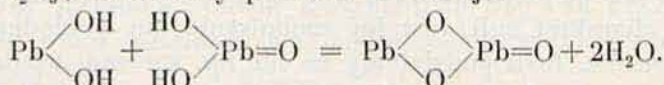
Minja powstaje przez dłuższe ogrzewanie tlenku ołowiu na powietrzu w temperaturze 500°; żółte zabarwienie tego tlenku zmienia się podczas tego stopniowo na czerwone. W wielu reakcjach minja zachowuje się tak, jak mieszanina $\text{PbO} + \text{PbO}_2$. W praktyce stosuje się ją do wyrobu szkieł ołowiowych, do kitowania rur szklanych, uszczelniania kotłów, wyrobu farby olejnej czerwonej, służącej do pokrywania przedmiotów żelaznych i t. p.

⊗ Z innych soli kwasu ortoołowiowego H_4PbO_4 zasługuje na wzmiankę ortoołowian sodu Na_4PbO_4 , ulegający całkowitej hydrolizie w obecności wody oraz ortoołowian wapnia Ca_2PbO_4 , powstający przez ogrzewanie tlenku ołowiu z wapnem wobec dostępu powietrza:



Reakcja ta jest odwracalna, czyli przez ogrzanie do temperatury wyższej niż temperatura dysocjacji ortoołowianu (1080°) ten ostatni rozpada się na tlenki ołowiu i wapnia, wydzielając tlen. Na dysocjacji i regeneracji ołowianu wapnia polega sposób Cassnera otrzymywania tlenu z powietrza. Sposób ten stracił jednak zupełnie znaczenie wobec łatwości otrzymywania tlenu zapomocą destylacji skroplonego powietrza (metoda Lindego por. str. 104, 138). ⊗

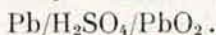
Kwas metaołowiowy H_2PbO_3 tworzy się jako czarny proszek podczas elektrolizy roztworów winianu sodowo-ołowiowego. Z soli tego kwasu najciekawszy jest metaołowian ołowiu Pb_2O_3 , zbudowany podobnie do minji:



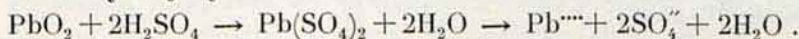
Jest to żółtawy proszek, otrzymywany przez ostrożne ogrzewanie dwutlenku ołowiu do temperatury 350°.

Dwutlenek ołowiu odgrywa ważną rolę w akumulatorach

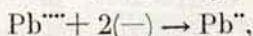
ołowiowych, służących do magazynowania energii elektrycznej. Są to ogniwa galwaniczne, złożone z dwóch elektrod: dodatniej (anody), wykonanej z dwutlenku ołowiu oraz ujemnej (katody) z metalicznego ołowiu, pograżonych w 30%-wym kwasie siarkowym:



Działanie akumulatora ołowiowego polega na następujących procesach. Ołów metaliczny katody posiada zdolność do przechodzenia do roztworu w postaci jonów ołowiowych Pb^{2+} , a tem samem do ładowania elektrody ujemnie. Natomiast dwutlenek ołowiu anody przechodzi do roztworu, tworząc z kwasem siarkowym jony Pb^{4+} :

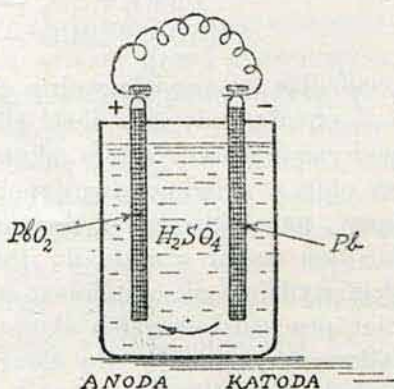


Jony ołowiowe Pb^{4+} są nietrwale i oddają część swego ładunku elektrycznego anodzie, odtleniając się na jony ołowiawe



wobec czego anoda ładuje się dodatnio. Jeśli przeto połączymy obie elektrody zapomocą przewodnika metalicznego, to w obwodzie prąd elektryczny będzie przebiegał od elektrody dwutlenowej do elektrody metalicznej, w elektrolicie natomiast prąd posiadać będzie kierunek odwrotny. Wskutek wyładowań elektrycznych na anodzie powstaje jon Pb^{2+} drogą redukcji, na katodzie zaś ten sam jon Pb^{2+} powstaje wskutek jonizacji ołowiu metalicznego. Jony ołowiawe, łącząc się z anionem SO_4^{2-} z roztworu, wydzielają na obu elektrodach trudnorozpuszczalny siarczan ołowiu, wskutek czego kwas siarkowy rozcieńcza się coraz bardziej. Wytwarzając przeto energję elektryczną, akumulator powoli wyczerpuje się — wyładowuje.

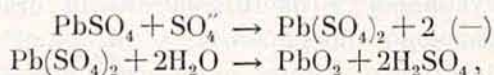
Aby naładować go nanowo, należy przepuszczać przezeń prąd elektryczny w kierunku odwrotnym, mianowicie od katody (PbO_2) przez elektrolit do anody (Pb). Prąd rozkłada na anodzie siarczan ołowiu, wydzielając zeń ołów metaliczny, a na



Rys. 170.

Schematyczny rysunek
akumulatora ołowiowego.

katodzie wydzielający się anjon SO_4^{--} utlenia PbSO_4 na $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$, który ulega hydrolizie:



osadzając na anodzie wolny dwutlenek ołowiu.

Z chwilą, gdy cała ilość siarczanu ołowiawego, powstałego podczas wyładowywania akumulatora, rozłoży się zpowrotem na ołów względnie dwutlenek ołowiu oraz wolny kwas siarkowy, na elektrodzie z dwutlenku ołowiu zaczyna się wydzieląć tlen wskutek rozkładu jonu SO_4^{--} , na ołowianej elektrodzie wydziela się natomiast wodór. Zjawisko to wskazuje koniec procesu ładowania akumulatora. Akumulatory świeżo naładowane posiadają siłę elektrobodźczą 2 wolt, która podczas wyładowywania spada do 1,8 wolt, poczem akumulator winien być ponownie naładowany.

Jak wynika z powyższego, reakcję, wytwarzającą energię elektryczną w akumulatorze, można wyrazić schematycznie za pomocą równania:



Jest to przeto proces odwracalny, przebiegający samorzutnie w kierunku na prawo, a podczas doprowadzania energii elektrycznej — w kierunku odwrotnym. Ta odwracalność pozwala na magazynowanie wielkich ilości energii swobodnej użytkowej, co przedstawia znaczne korzyści dla techniki.

Co się tyczy strony energetycznej związków ołowiawych i ołowiowych, to według pomiarów termochemicznych tlenek ołowiu jest połączeniem wybitnie egzotermicznym:



dwutlenek ołowiu zaś — związkiem słabo egzotermicznym w stosunku do tlenku



Dlatego związki ołowiawe wykazują tylko słabą tendencję do samorzutnego przechodzenia w związki ołowiowe. W ogólności zaznaczyć należy, że ołów jest pierwiastkiem o silniej wyrażonych własnościach metalicznych, aniżeli cyna.