

pliwy. Używają ich na klapy bezpieczeństwa w kotłach parowych, do hartowania narzędzi stalowych; do odbicia stemplów, form do druku i t. d.

## O Ł Ó W.

513. Od najdawniejszych czasów znajomy, bardzo rzadko znajduje się w naturze rodzimy; połączony z siarką tworzy *blejglanz* czyli *galenę*, rudę najwięcej upowszechnioną; z niej prawie cała ilość ołowiu handlowego pochodzi. W niektórych miejscach dosyć jest obfity *węglań ołowiu* (Weisbleierz), także na ołów przerabiany; do rzadkich rud należą: *chromian*, *molibdan*, *fosforan* i t. d.

Ołów jest błękitnawo-szary, z mocnym blaskiem metalicznym, miękki, piszcze, łatwo się wykuwa na cienkie blaszki. W porównaniu z innemi metalami ma wytrzymałość małą. Topi się w  $+323^{\circ}$ ; stygnąc o wiele się ściąga i formy nie dobrze wypełnia; w mocnym ogniu paruje. W powietrzu prędko nabiega powłóczką szarą, która go chroni od dalszego ukwasorodnienia. W zetknięciu z powietrzem i wodą wydaje wodnian, w czystej wodzie rozpuszczalny; lecz jeżeli woda zawiera siarczany lub chlorki, ukwasorodnienie ołowiu ustaje, ponieważ się na nim tworzą sole nierozpuszczalne. Użycie więc ołowiu na zbiorniki i rury, prowadzące wodę źródlaną i studzienną, nie tyle jest szkodliwe ileby się okazało, w przechowywaniu rzecznej lub de-

szczowej. Ołów w powietrzu topiony przyciąga kwasoród, pokrywa się błoną szarą (Bleiasche) suboxydu, który w dalszém ogrzewaniu wydaje kwasorodek żółty.

Kwas siarczany i solny na ołów metaliczny nie działają, ponieważ tworzą z nim związki trudno rozpuszczalne; najłatwiej rozpuszcza go kwas saletrzany. Przy współdziałaniu powietrza, kwasy nawet bardzo słabe ułatwiają jego ukwasorodnienie; z téj własności korzystają przy wyrabianiu octanu ołowiu.

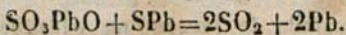
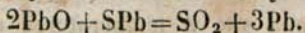
514. Ołów ma wielorakie zastosowania; wyrabiają go na wielką skalę, nie tylko dla niego samego, ale często dla pozyskania srebra, które się zwykle w galenie znajduje. Kopalnie rud ołowianych znajdują się w wielu krajach; u nas wytapiano je w Jaworznie.

Przerabianie rud ołowianych hutnicze, odbywa się dwoma metodami: 1<sup>o</sup> przez prażenie rudy i następną redukcją (Röstarbeit). 2<sup>o</sup> przez rozkład siarku ołowiu działaniem żelaza (Niederschlagsarbeit). W pierwszej metodzie, ruda prażona zawierająca kwasorodek i siarczan ołowiu z częścią galeny nierozłożoną, w piecach szachtowych niskich (Krummofen) zredukowana, wydaje: *metal* z redukcji kwasorodku pochodzący; *ołowiak* (Bleistein), w którym mieszczą się metale z siarką połączone; na koniec *żużle* (Schlacke), zawierające nieco kwasorodku ołowiu i materye obce, z których tak nazwany *gang* powstaje. Ołowiak jeszcze dosyć metalu zawiera; na nowo więc przerabiają go jak rudę, dopóki nie zostanie wyczerpanym.

Huty angielskie przetapiają siarek ołowiu w piecach



plómiennistych, bez poprzedniego prażenia; lecz na trzonie pieca, pokrytym żużlami od poprzedniej operacyi pochodzącemi, na które kwasorodek ołowiu nie działa: rozciągają rudę i przerabiają, ażeby jęj prażenie ułatwić. Gdy działanie do pewnego stopnia doszło, to jest ruda zawiera dostateczną ilość kwasorodku i siarczany ołowiu: podnoszą temperaturę i rudę mieszają, ażeby produkta utworzone ( $\text{SO}_2\text{PbO}$  i  $\text{PbO}$ ) zetknęły się z siarkiem nierozłożonym. Z wzajemnego ich działania wynika ołów metaliczny i kw. siarczany;



Ołów metaliczny zbiera się na trzonie i zewnątrz wypływa.

W metodzie strącania, rudę nieprażoną topią z dodatkiem żelaza i żużli. Żelazo zabiera siarkę, ołów uwalnia.

515. Z kwasorodem wydaje trzy związki udzielne:

**Suboxyd ołowiu.**  $\text{Pb}_2\text{O}$ , odkrył *Dulong*, przy rozkładzie szczawianu działaniem ciepła. Niektórzy chemicy uważali go za mieszaninę oznaczoną, kwasorodku ołowiu z metalem, którą rzeczywiście wydaje, gdy temperaturę zbytęcznie podniesiono; co łatwo może nastąpić, jeżeli do rozkładu szczawianu użyto ognia węgla lub lampy spirytusowej, ponieważ trudno niemi temperaturę utracić. Lecz ogrzewając go w kąpieli olejowej, rozkład zaczyna się około  $+300^\circ$ ; ciągle utrzymując ten stopień ciepła, wywiązuje się kw. węglany z niedokwasem węgla, w stosunku 3:1. W istocie:

$2(\text{C}_2\text{O}_3, \text{PbO}) = \text{Pb}_2\text{O} + \text{C}_4\text{O}_7$ ;  
 lecz  $\text{C}_4\text{O}_7 = 3\text{CO}_2 + \text{CO}$ , wyrażają: 6 vol. kw. węglanego, 2 vol. niedokwasu węgla.

Suboxyd w tych okolicznościach otrzymany, jest proszkiem czarnym bez blasku; z merkuryuszem tarty nie wydaje amalgamatu ołowiu; z wodą cukrową bez przystępu powietrza gotowany, nie oddaje ani śladu kwasorodku ołowiu; nie jest więc mieszaniną ale związkiem udzielnym. Z kwasami silniejszymi, nawet z kw. octowym, rozkłada się jak inne suboxydy, na  $\text{Pb} + \text{PbO}$ ; podobnie zmienia się w temperaturze czerwoności. Nakoniec, posiada tę szczególną własność, że małą ilością wody zwilgocony, w przystępie powietrza silnie się zagrzewa, chciwie kwasoród połyka i wydaje wodnian ołowiu biały.

516. Kwasorodek ołowiu,  $\text{PbO}$ , wedle sposobu przygotowania, ma odmienne fizyczne własności.

Topiąc ołów w przystępie powietrza, tworzy się na nim naprzód *popiół ołowiany* (Bleiasche), przez *Berzeliusa* za suboxyd uważany; następnie przechodzi w *massicot* czyli kwasorodek żółty, proszkowaty. Najczystszy massicot otrzymują z rozkładu saletranu lub węglanu ołowiu, wypalonego do czerwoności. Jeżeli temperaturę tyle podniesiono że się topi: w powolném stygnięciu krzepnie na materję czerwoną, złożoną z łuszek świetnych, które się łatwo rozdzielają, w dotknięciu są gładkie. W tym stanie nazywa się *gleitą* (Glätte. Litharge); tworzy się w wielkiej ilości, jako produkt uboczny w hutach, przy *odciągu* (Abtreiben) srebra od ołowiu.



Glejta stopiona połyka wiele kwasorodu, (na kilogram 50 c. sz.), zatrzymuje go mechanicznie i w czasie krzepnięcia uwalnia; co zdaniem *Leblanca* jest powodem jęj rozsypywania się na blaszki. W handlu odróżniają glejtę żółtą i czerwoną; obiedwie mają skład jednakowy; różnica w kolorze pochodzi od różnicy w budowie tkanki. Jeżeli glejta po stopieniu nagle krzepnie, kolor ma żółty lub zielonawy, nie rozpada się na łuszczyki; w przeciwnym razie, ma kolor czerwony, łatwo się rozpada.

Kwasorodek ołowiu można drogą mokrą otrzymać w kryształach. *Houton Labillardiere* podaje, że z roztworu w sodzie kaustycznej, przez kilka miesięcy na powietrzu zostawionego, osiada w dodekaedrach bezwodnych, białych w pół przezroczystych.

Roztwór octanu ołowiu, w flaszcy zamkniętej nadmiarem amoniaku przeładowany, zostając przez kilka dni na słońcu, krystalizuje w oktaedry białe, przezroczyste (*Payen*). Kryształki wzrastające żółkną, wydają proszek czerwonawy. Zostawiając mieszaninę w ciemności, osiadają kryształki octanu ołowiu nadzasadowego (*Behrens*).

Z roztworu kwasorodku, w ługu sody kaustycznej c. g. 1, 4 we wrzeniu nasyconym, w czasie stygnięcia osiadają kryształki, prawie ześcienne, różowe (*Calvert*), w kwasie saletrzanym trudno rozpuszczalne. Przez ogrzanie do ciemnej czerwoności żółkną, nie zmieniając swęj postaci.

Strącając sole ołowiu potażem w nadmiarze, opada osad biały, który w gotowaniu wraz z rozciekiem za-

mienia się w blaszki żółte, świetne. Jeżeli strącenie następuje w temp. zwyczajnej, nawet przy znacznym nadmiarze alkali, osad jest solą zasadową; w digestyi z małym nadmiarem alkali wydaje wodnian biały, który w  $+100^{\circ}$  utrzymuje się bez zmiany.

Kwasorodek ołowiu, mianowicie glejta, przyciąga z powietrza kw węglany i w ten czas burzy się z kwasami. Jest silną zasadą, zbliżoną do baryty i stronecyany i podobne sole wydaje. Rozpuszcza się w 7000 czystej wody, daje roztwór alkalicznie działający; lecz staje się w niej nierozpuszczalnym, gdy zawiera nawet małe ilości soli rozpuszczonych; dlatego woda źródłana na ołów nie działa. Z alkaliami i ziemiami wydaje związki solne, które można *ołowionami* (plombites) nazwać. Rozpuszcza się w 11 cz. potażu lub 13 cz. sody; po odparowaniu takich roztworów, osiadają łuszcзки krystaliczne *ołowianu potażu* lub *sody* (plombites). Mleko wapienne rozpuszcza go w małej ilości, daje roztwór do czernienia włosów; wapno bowiem z materyi rogowej wydziela siarkę, która z ołowiem wydaje siarek czarny. Z ziemiami i kwasorodkami metalicznymi, kwasorodek ołowiu topi się na szkła łatwiej topliwe od zwykłego kryształu; dlatego tygle przegryza. Najlepiej opierają się naczynia dobrze wypalone z gliny, pomieszanój z gliną paloną, grubo potłuczoną.

Topiąc kwasorodek ołowiu w tyglu heskim, można otrzymać doskonałe szkło bezkolorowe lub nieco za-farbowane; dlatego rozumiano, że glejta jest materyą na wpół stopioną, a po zupełném stopieniu szkło wy-



daje; lecz takie szkło wtenczas tylko tworzy, gdy ze ścian tygla rozpuści kwas krzemieny, glinę i t. d.

Kwasorodek ołowiu ma liczne zastosowania. Wchodzi do składu flintglasu, polewy na fajansie i innych naczyniach glinianych; dodają go do kolorów na porcelanie wpalanych, przy wyrabianiu pokostów; na koniec w aptekach używają go do przygotowania plastru *diachylon* (Emplastr: lithargyrii simplex).

517. Sole ołowiu są białe, gdy kwas jest bezkolorowy; smak mają słodki.

*Potaż*, strąca w nich osad biały, w nadmiarze odczynnika, szczególnie przy pomocy ciepła, rozpuszczalny.

*Zamoniakiem* daje osad biały, soli zasadowej, w nadmiarze odczynnika nierozpuszczalny.

*Węglany alkaliów* strącają węglan ołowiu biały, w nadmiarze odczynnika nierozpuszczalny.

*Gaz siarkowodorowy i siarkowodniany*, dają w nich osad czarny w nadmiarze nierozpuszczalny. Jeżeli sól ołowiu jest rozpuszczona w wielkiej ilości kw. solnego: siarkowodor daje osad czerwony, z siarku i chloru ołowiu złożony.

*Kwas siarczany i jego sole* rozpuszczalne, dają osad biały, w wodzie nierozpuszczalny, lecz rozpuszczalny w alkaliach, w winianie amoniaku i w kwasie solnym; bardzo mało w kw. siarczanym i saletrzanym rozwolnionym.

*Jodek potassium*, strąca jodek ołowiu żółty, w nadmiarze odczynnika rozpuszczalny.

*Chromiany* dają chromian ołowiu żółty, który od roztworów alkalicznych nabywa koloru czerwonego.

*Cyna, cynk i żelazo*, strącają ołów metaliczny w blaskach świetnych. Umieszczając w octanie ołowiu kawałek cynku, który utrzymuje druty mosiężne zwinięte, wkrótce na około nich rozwija się pokwit metaliczny, *drzewem Saturna* zwany, z świetnych łuszczyk ołowiu złożony. Dla otrzymania pięknego drzewa, potrzeba dodać kw. octowego do roztworu, ażeby zapobiedz strącaniu się soli zasadowej albo węglanu ołowiu, któryby się z niej strącał kw. węglanym, w powietrzu będącym.

518. Półtora kwasorodek ołowiu,  $Pb_2O_3$ , otrzymał *Winckelblech*, działaniem czystego podchlorku sodu lub potażu, na kwasorodek ołowiu w potażu kaustycznym rozpuszczony. Wkrótce po zmieszaniu roztworów tworzy się osad żółty, zwolna czerwieniejący; po wypłukaniu jest czerwono-żółty, wcale nie krystaliczny; wodę hygroskopową uporczywie zatrzymuje. Z kwasem szczawiowym i mrówkowym, wywiązuje kwas węglany. Kwas siarczany, saletrzany i octowy, wyłączają z niego superoxyd. Kw. solny wydaje z nim chlormik żółty, rozpuszczalny, który się wkrótce na chlorek i chlor rozkłada.

519. Kwas ołowiany dawniej superoxyd ołowiu,  $PbO_2$ , jest proszkiem ciemno-brunatnym; ogrzany traci połowę kwasorodu; w temp. zwyczajnej lub słabo podniesionej, łatwo odstępuje go ciałom palnym i służy za środek ukwasoradniający, szczególnie dla materij organicznych. Kwasy mineralne niższe zamienia na wyższe, wydaje z nimi sole kwasorodku ołowiu; chciwie połyka kw. siarkowy i wydaje z nim siarczan ołowiu:



$\text{PbO}_2 + \text{SO}_2 = \text{SO}_3, \text{PbO}$ ; dlatego używają go w analizie gazów, do oznaczenia ilości kwasu siarkowego. Z kw. solnym wydaje chlorek ołowiu, chlor i wodę. Kwas siarczany z pomocą ciepła, wywiązuje z niego połowę kwasorodu. Z zasadami dobrze się łączy, tworzy sole krystalizujące. Ogrzewając kwas ołowiany w stężonym ługu potażu, z roztworu gorącego osiadają oktaedry bezkolorowe, przezroczyste  $= \text{PbO}_2, \text{KO} + 3\text{HO}$ . Związek ten, w gorącym ługu alkalicznym rozpuszczalny, osiada z niego całkowicie w temper. zwyczajnej; rozkłada się przy rozpuszczaniu w czystej wodzie.

Kwas ołowiany najłatwiej otrzymują z minii; ogrzewając ją z kwasem saletrzanym wodą rozcieńczonym, zmienia swój kolor, zostawia kwas ołowiany w proszku ciemno-brunatnym, który po, dobrém wymyciu wodą gorącą, suszy się ciepłem  $+100^\circ$  nieprzechodzącem. Tworzy się także w topieniu kwasorodku  $\text{PbO}$  z  $\frac{1}{4}$  chloranu potażu, poniżej czerwoności; łatwo bowiem rozkłada się ogniem mocniejszym i minią zostawia.

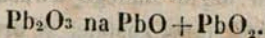
520. Kwasorodki powyższe mogą tworzyć związki sprzężone, w ogóle *minia* (Mennige) zwane. Kolor jęj zwykle jest żółto-czerwony, w ogrzaniu przechodnio ciemniejszy; w wyższej temperaturze traci kwasoród i w kwasorodek żółty przechodzi. Rozkłada się z kwasami silniejszymi. Kwas saletrzany wydziela z niej  $\text{PbO}_2$ , który w proszku brunatnym zostaje; lecz jeżeli do rozcieku kwaśnego cukru dodano, minia rozpuszcza się całkowicie, ponieważ pierwiastkom cukru część kwasorodu odstępuje, w  $\text{PbO}$  przechodzi i zamienia

się na saletran ołowiu. Można tym sposobem przekonać się o czystości minii; wszystkie bowiem materye obce domieszane (cegła, caput mortuum) zostają i mogą być oznaczone.

Minia wyrabiają z massykotu, w bardzo delikatnym proszku, ogrzewając go w skrzynkach blaszanych, na trzonie pieca płomienistego, ciepłem  $+300^{\circ}$  nieprzechodzącem. Zwykle jedna operacya do téj zamiany nie wystarcza, lecz potrzeba ją powtórzyć. Ważną jest rzeczą w téj fabrykacyi, właściwy stopień ciepła utrzymać; jeżeli temperatura jest za niska, massykot nie połyka kwasorodu; w cieple zbyt podniesioném, minia część jego traci. Ilość połkniętego kwasorodu może być rozmaita, zależy od czasu ogrzewania, nigdy jednak nad 2,4% nie przechodzi; ztąd dla minii wykończonej można obliczyć wzór:  $3\text{Pb}+4\text{O}$ . Podobny stosunek metalu do kwasorodu znajdujemy w innych kwasorodkach sprzężonych; dlatego najpodobniej do prawdy, minia zupełnie nasycona jest związkiem:  $\text{PbO}+\text{Pb}_2\text{O}_3$ . Wyrażenie to nie może mieć przeciw sobie zarzutu, zwłaszcza gdy kwasorodek  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  w stanie odosobnionym został odkryty. Lecz chemicy francuzcy uważają minię, za połączenie kwasu ołowianego z rozmaitemi stosunkami kwasorodku ołowiu:  $\text{PbO}+3\text{PbO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  i t. d.; jéj zachowanie się z kw. saletrzanym tłumaczą, jako proste rozdzielenie kwasu ołowianego od kwasorodku, który się z kw. saletrzanym łączy. Jednak *Berzelius* uważa, że  $\text{PbO}_2$  nie rozpuszcza się w kw. octowym stężonym, minia zaś jest w nim rozpuszczalna; nie może więc zawierać goto-



wego kw. ołowianego, ale inny kwasorodek wyższy, w kwasie octowym rozpuszczalny, który działaniem kwasów może się rozłożyć, na kwasorodek i kw. ołowiany. W tym sposobie uważania, tworzenie się kw. ołowianego pochodzi od rozkładu:



521. Minia służy za kolor czerwony, ma także podobne jak massykot inne zastosowania. W fabrykacyi szkła kryształowego dają jej pierwszeństwo; nie ma bowiem srebra i miedzi, które szkło farbują, ani też ołowiu, który działając na ślady węglanu potażu w kryształach pozostałe, wydawałby niedokwas węgla, drobnymi pęcherzykami w massie stopionéj rozsiany; przez co jej offinacya byłaby prawie niepodobną. Nakoniec, kwasoród w wysokiéj temper. przez minią opuszczony, niszczy węgiel z materyj organicznych potażu pochodzący; kwasorodek żelaza na kwasorodnik zamienia.

522. Siarek ołowiu, SPb, naturalny jako ruda ołowiu *Bleiglanz* czyli *galena*, ze wszystkich najobfitsza, krystalizuje w sześciany, albo tworzy massy kruche, c. g. 7,585, z blaskiem i kolorem ołowiu, podzielne w trzech kierunkach, do boków sześcianu równoległych. Sztuką otrzymany, przez stopienie siarki i ołowiu w właściwych stosunkach, jest podobny do galeny. Gaz siarkowodorowy z soli ołowiu strąca go, w postaci proszku czarnego.

Siarek ołowiu topi się trudniej od metalu; w mocnym ogniu ulatuje; z żelazem topiony, wydaje ołów metaliczny i siarek żelaza ( $\text{SPb} + \text{Fe} = \text{SFe} + \text{Pb}$ ); ogrza-

ny w powietrzu, wydaje kw. siarkowy, kwasorodek i siarczan ołowiu. W kwasie solnym rozpuszcza się, z wywiązaniem siarkowodoru. Kwas saletrany zamienia go na saletran i siarczan, przytém część siarki oddziela. Jeżeli użyto słabego kwasu, będzie mniej siarczanu, więcej siarki zostaje; w przeciwnym razie, szczególniej przy współdziałaniu ciepła, tworzy się prawie sam siarczan; w roztworze nie nie pozostaje ołowiu.

523. Przez stopienie siarku ołowiu z oznaczoną ilością metalu, tworzą się związki niższe:  $\text{SPb}_2$ ,  $\text{SPb}$ , wchodzące do składu produktów hutniczych, (Stein. Mattes), przy wytapianiu ołowiu otrzymywanych.

Siarki wyższe alkaliów, w solach ołowiu strącają osad krwisty (nadsiarek ołowiu), który wkrótce czernieje, rozdziela się na siarek i siarkę. W obecności kwasu solnego, siarkowodor strąca osad czerwony, do selenu podobny, z siarku i chlorku ołowiu złożony.

524. Selenek ołowiu,  $\text{SePb}$ , do siarku podobny, z nim równokształtny, znajduje się na Harzu przy Tilkerode. W płomieniu letroru wyziewa zapach rzodkwi.

Tellurek ołowiu,  $\text{TePb}$ , podobny do siarku, lecz jaśniejszego koloru, pochodzi z Nagyag w Siedmiogrodzie i z kopalni Zawodzinski w Altai.

525. Chlorek ołowiu,  $\text{ClPb}$ , opada z soli ołowiu, za dodaniem kw. solnego lub chlorków rozpuszczalnych. Z trudnością rozpuszcza się w wodzie zimnej ( $\frac{1}{135}$ ); łatwiej w wrzącej ( $\frac{1}{30}$ ); osiada z niej w białych igiełkach świetnych; topi się na masę białą