

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: SPb_2 , 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, SePb , do siarku podobny, z nim równokształtny, znajduje się na Harzu przy Tilkeroode. W płomieniu letroru wyziewa zapach rzodkwi.

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

525. Chlorek ołowiu, 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 igielkach świetnych; topi się na masę białą

przejrzystą. Chlor i kwas solny, bardzo mało na ołów metaliczny działają.

Chlorek ołowiu łączy się z kwasorodkiem, wydaje związki: *Casseler gelb* i *Turners gelb*, na farbę żółtą używane.

Kolor żółty *Turnera*, otrzymują z glejty miążko sproszkowanej, którą digerują z roztworem $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{8}$ soli kuchennej, następnie po wymyciu sody pozostałość topią. Na kolor żółty *Kasselski* topią mieszaninę: 1 cz. salmiaku z 10 minii lub glejty. Część ołowiu redukuje się wodorem amoniaku; utworzony chlorek zasadowy $= \text{ClPb} + 7\text{PbO}$ ciężki, blaszkowato krystaliczny, żółty, przed odkryciem chromianu ołowiu był w malarstwie używany.

W roztworach chlorku ołowiu, amoniak strąca osad biały $= \text{ClPb} + 3\text{PbO} + 4\text{HO}$.

Bromek jest podobny do chlorku.

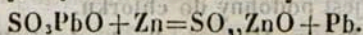
Jodek ołowiu, JPb , z soli ołowiu jodkiem potassium strącony, żółty, w 125 cz. wody wrzącej rozpuszczalny, prawie zupełnie z niej osiada w pięknych łuszczykach 60° kątnych, z blaskiem i kolorem złotym. Rozpuszcza się w kw. octowym rozwornionym, wrzącym.

Jeżeli jodkiem potassium strącono, mieszaninę octanu ołowiu zasadowego z obojętnym: opada osad złożony, z którego woda wrząca zabiera jodek obojętny, zostawia $\text{JPb} + \text{PbO} + \text{HO}$.

Z octanu zasadowego, opada osad blado-żółty, nierozpuszczalny $= \text{JPb} + 2\text{PbO} + \text{HO}$; w $+200^\circ$ woda z niego odchodzi.

Fluorek i cyanek ołowiu, są białe, nierozpuszczalne. 526. Siarczan ołowiu, SO_3PbO , naturalny, tworzy rudę *Bleivitriol*. Kwas siarczany i jego związki rozpuszczalne, w solach ołowiu strącają go w proszku białym, ciężkim. Jako produkt uboczny, zbiera się wielkimi ilościami w farbiarniach, przy wyrabianiu octanu glinki z alunu i octanu ołowiu. Ołów metaliczny w zetknięciu z gypsem, bardzo prędko zostaje zużyty i zamienia się na siarczan ołowiu. Na to działanie zważać należy, w zasłojowaniach tego metalu w budownictwie.

Na farbę białą jest niezdalny, ponieważ niedobrze pokrywa. Wysoką temperaturę wytrzymuje bez rozkładu; z siarkiem ołowiu ogrzany, daje kwas siarkowy i ołów: $\text{SO}_3\text{PbO} + \text{SPb} = 2\text{SO}_2 + 2\text{Pb}$. Oblany wodą kwasem zaostrzoną, w zetknięciu z cynkiem lub żelazem, redukuje się na ołów metaliczny:



Siarczan ołowiu jest nierozpuszczalny w wodzie i w słabym kwasie siarczanym; można więc soli ołowiu użyć w analizie, do oznaczenia kw. siarczanego i odwrotnie; jednak przy użyciu tego środka, potrzeba mieć na uwadze, że się rozpuszcza w kwasach rozwolnionych. Kwas saletrzany zimny, rozpuszcza $\frac{1}{1,2}$ siarczanu. Kwas solny uwalnia z niego kwas siarczany, wydaje chlorek ołowiu. Kwas siarczany c. g. 1,724, zabiera $\frac{1}{480}$, kwas zaś c. g. 1,885 rozpuszcza $\frac{1}{16}$ siarczanu ołowiu. Sole amoniakalne rozkładają go, tworzą siarczan amoniaku i sól ołowiu z kwasem który był w związku z amoniakiem; od tego działania pocho-

dzi rozpuszczalność siarczanu ołowiu w saletranie, winianie i cytrynianie amoniaku i w chlorku amonium.

Podsiarczan ołowiu, łatwo rozpuszczalny, krystalizuje.

527. Chromian ołowiu, CrO_3, PbO , naturalny w rudzie *Rothblejers*, z kopalni Berezowskich, krystalizuje w słupy rombowe, czerwone; po utarciu ma kolor żółty. Fabrycznie wyrobiony przez rozkład podwójny, $\text{CrO}_3, \text{KO} + \text{APbO} = \text{CrO}_3, \text{PbO} + \text{AKO}$, jest proszkiem żółtym (Chromgelb), który wszystkie inne farby tego koloru z użycia wyprowadził; ma bowiem piękny kolor, daje się mieszać z innemi bez rozkładu. W wodzie jest nierozpuszczalny, lecz rozpuszcza się w ługach alkalicznych. Do użycia technicznego można go wyrobić z soli ołowiu nierozpuszczalnych, mianowicie SO_3, PbO i ClPb , które jako produkta uboczne w fabrykach otrzymują. Traktując je chromianem potażu, tworzy się chromian ołowiu rozmaitego odcienia, stosownie do ilości użytéj soli.

Półchromian ołowiu, $\text{CrO}_3, 2\text{PbO}$, czerwony (Chromroth), tworzy się w gotowaniu soli obojętnéj z ługiem potażu (na 100 cz. CrO_3, PbO , 24 — 30 KO.HO). Używając mniej alkali niż potrzeba do zabrania połowy kwasu chromnego, albo strącając chromianem potażu sól ołowiu zasadową, albo nakoniec gotując CrO_3, PbO z mlékiem wapienném: tworzą się mieszaniny chromianu ołowiu z półchromianem, mające kolor pomarańczowy (Chromorange).

Drogą suchą można otrzymać chromian zasadowy, krystaliczny, w żywym kolorze czerwonym, na farbę malarską zdatny. Wnosząc chromian obojętny małemi ilościami, do saletry w tygielku słabo rozżarzonej: część kw. chromnego łączy się z potażem, wypędza kwas saletrzanym; massa ciemnieje, sól bowiem zasadowa w téj temperaturze jest czarną. Operacyą przerywa się, zanim saletra całkowicie zostanie rozłożoną. Po wyjęciu tygla, potrzeba zlać saletrę stopioną, chromian na dnie zebrany osobno wyjąć, sproszkować, wodą często odnawianą wyługować; ponieważ osad nabywa odcienia żółtego, jeżeli z ługiem długo pozostaje. Farba czerwona tym sposobem otrzymana, może być użyteczną w malarstwie; zmieszana z biejwasmem ma kolor cielisty, nie ulega zmianie, która przy użyciu cynobru prędko następuje.

Chromianu ołowiu używają w farbiarstwie, jako kolor trwały na działanie kwasów, lecz zmienny od alkaliów. Utwierdzają go na tkaninach, zanurzając je najprzémian w soli ołowiu, potem w chromianie potażu. Trwalszym jest kolor pomarańczowy, który tworzą zanurzając tkaniny żółte w mléko wapienne wrzące. W niższej temp. mléko wapienne rozpuściłoby chromian ołowiu i tkanina stałaby się bezbarwną.

Chromian ołowiu suszony i stopiony, służy w analizie do spalania materyj organicznych, zwłaszcza siarke zawierających.

528. Saletran ołowiu, NO_3PbO , otrzymują bezpośrednio, przez rozpuszczenie kwasorodku, węglanu lub ołowiu metalicznego w kw. saletrzanym. Krystalizuje

w oktaedry białe, zwykle nieprzezroczyste, niekiedy przezroczyste, zawsze bezwodne. Rozpuszcza się w $7\frac{1}{2}$ cz. wody zimnej, daleko łatwiej we wrzącej; nie rozpuszcza się w kwasie saletrzanym. W wyższej temper. rozkłada się, wywiązuje kwasoród i kwas salethrowo-saletrzan, zostawia kwasorodek ołowiu.

Saletran obojętny z kwasorodkiem lub węglanem ołowiu gotowany, w czasie stygnięcia daje wielkie kryształy bezkolorowe, przezroczyste, półsaletranu $\text{NO}_3, 2\text{PbO} + \text{HO}$. W roztworze soli obojętnej, nadmiar amoniaku strąca $\frac{1}{4}$ saletran, $\text{NO}_3, 4\text{PbO} + 3\text{HO}$, który zostając w zetknięciu z wielkim nadmiarem tego odczynnika, zamienia się na wodnian ołowiu.

529. Saletron ołowiu, NO_3, PbO . Gotując 100 cz. saletranu obojętnego, z 78 części ołowiu w blaszkach: z roztworu stygnącego osiadają piękne tablice złociste półsaletronu ołowiu $\text{NO}_3, 2\text{PbO}$. Jeżeli z roztworu tej soli do 75° ogrzauj, połowę zasady strącono kwasem siarczanym, 4 cz. wody rozlanym: z rozcieku ciemno-żółtego osiada saletron obojętny $= \text{NO}_3, \text{PbO} + \text{HO}$, w kryształach oktaedrowych żółtych. Roztwór tej soli z powietrza kwasoród połyka; w $+80^\circ$ wydaje niedokwas drugi azotu, sól zasadową osadza. Jest jeszcze $\frac{1}{4}$ saletron ołowiu.

530. Węglan ołowiu, CO_2, PbO , znajduje się w naturze gotowy, jako ruda *Weissbleierz*, w kryształach świetnych, od słupa rombowego pochodzących. Strącony węglanami alkalicznymi z roztworów soli ołowiu, opada w proszku białym, ciężkim. Nie rozpuszcza się w wodzie, lecz jest łatwo rozpuszczalny

w kw. saletrzanym, octowym, solnym; w wyższej temperaturze łatwo się rozkłada.

Wyrabiają go fabrycznie, jako farbę białą, *bleiwas* (Bleiweiss. Ceruse), w malarstwie wiele używaną; ponieważ z pokostem zmieszana, ciała pociągnięte doskonale pokrywa, to jest powłoką nieprzezroczystą otacza. Dzisiaj jednak starają się blejwas zastąpić kwasorodkiem cynku, którego cena jest niższą, fabrykacya mniej szkodliwą.

Sposoby otrzymywania fabryczne są: *holenderski* najdawniej używany; *francuzki*, nakoniec *angielski*, najnowszy.

W sposobie holenderskim, blachy ołowiane spiralnie zwinięte, umieszczają w garnkach polewanych, mających w pewnej odległości od dna występ, na którym zwitek ołowiu spoczywa. Każdy garnek zawiera małą ilość octu słabego, jaki otrzymują z fermentacyi piwa; następnie pokryte płytą ołowiu okrągłą, stawia się rzędami na pokładzie gnoju końskiego lub garbowin. Przedziały między niemi wypełnia się gnojem. Garnki tym sposobem ustawione, pokrywa się warstwą słomy, potem gnoju; na nim ustawiają nowy pokład garnków, z takim samym pokryciem, znowu garnki i t. d. Ułożywszy 5—6 takich pokładów, wszystkie razem otacza się deskami, tworząc niejako izbę, do której powietrze ma przystęp dozwolony. W czasie rozkładu gnoju lub garbowin, temperatura w izbie znacznie się podnosi; para octu, kwasoród powietrza, którego przystępem kierować można kanałami w pokładach gnoju zostawionemi, nakoniec kwas węglany,

z rozkładu materyałów nagromadzonych wywiązywały, działają na platy ołowiu, i mniej więcej głęboko na blejwas zamieniają. Działanie kończy się w ciągu dni około 15; platy pokrywające garunki, prawie zupełnie zamieniają się na węglan, blachy ołowiane są mocno zgryzione. Odwijając je oddziela się warstewka utworzonego węglanu, który pod nazwiskiem *Schieferceiss* wprost do handlu przechodzi. Części młotkiem drewnianym odbite, mielą pod wodą, szlamują i suszą.

Tłumacząc process chemiczny téj fabrykacyi rozumiano, że kwasoród i kwas węglany do utworzenia blejwasu potrzebne, pochodzą z rozkładu kw. octowego; lecz to widocznie jest błędem, ilość bowiem kwasu octowego jest bardzo małą, prawie nieznaczącą w porównaniu z węglanem otrzymanym; natomiast, kwasoródek ołowiu trudno się łączy z kw. węglanym. Musimy więc przyjąć, że związek następuje współdziałaniem pośrednika, który go ułatwia. Tym pośrednikiem jest kw. octowy, i w processie fabrykacyi ma udział następujący: ołów ukwasoradnia się kosztem powietrza i z parą octu ułotnioną ciepłem w gnieciu gnoju wywiązaniem, wydaje octan ołowiu zasadowy. Sól ta, w zetknięciu z kw. węglanym przez fermentacyą gnoju dostarczoną, wydaje węglan ołowiu, przechodzi w octan obojętny, który na nowo łączy się z kwasorodkiem ołowiu, przechodzi w sól zasadową i część swój zasady odstępować kwasowi węglanemu. Te przemiany ciągle się utrzymują, dopóki warstwa węglanu dozwala przystępu powietrza do metalu.

Podobny process zachodzi w fabrykacyi sposobem francuzkim, przez *Thenarda* podanym. Używają w nim octanu zasadowego $= \overline{A}, 3PbO + HO$; przez roztwór prowadzą strumień kwasu węglanego, który strąca $\frac{3}{4}$ zasady; pozostająca sól obojętna, może być kwasorodkiem ołowiu na nowo nasyciona i służyć do następnych operacyj. Można by więc, za pośrednictwem téj saméj ilości octanu, ciągle blejwas otrzymywać, i nie byłoby granicy téj produkeyi, gdyby węglan nieco octanu nie zatrzymywał i w ciągu operacyi nie było mechanicznej straty.

Najnowszy sposób angielski, przez *Bensona* wprowadzony, nie różni się od poprzedzających, lecz je niejako na suchą drogę sprowadza. Glejtę bowiem mieszają z 1% octanu ołowiu; mieszaninę zwilgoconą umieszczają w aparacie, w którym może być przerabiana; nad nią strumień kw. węglanego prowadzą. Po kilku godzinach, glejta przechodzi w węglan ołowiu.

Dla rozstrzygnięcia jaką czynność w fabrykacyi blejwasu wykonywa kw. octowy, *Pelouze* wystawił platy ołowiane, na parę kwasu mrówkowego w przystępie kwasorodu i kwasu węglanego; lecz po bardzo długim zetknięciu nie otrzymał blejwasu; kwas bowiem mrówkowy nie tworzy soli ołowiu zasadowej. Koniecznie więc w téj fabrykacyi potrzeba współdziałania kwasu, który wydaje sól zasadową, przez kw. węglany rozkładalną.

Blejwas znajduje się w handlu pod różnemi znakami i nazwiskami; niektóre gatunki mają domieszkane

ciała białe w proszku, np. szpat ciężki lub siarczan ołowiu, najczęściej zaś gyps lub krede; są to mieszaniny najgorsze, dawno od malarzy zarzucone. Żaden gatunek blejwasu nie jest węglanem obojętnym, lecz oprócz domieszkań obcych, może zawierać wodnian ołowiu, octan zasadowy, siarczan, chlorek i t. d.

Blejwas sposobem francuzkim wyrobiony, jest niższy od holenderskiego; mniej dobrze pokrywa, co złąd pochodzi, że jest w stanie krystalicznym, gdy holenderski i angielski są bezkształtne. Użyty na farbę, po jakimś czasie traci białosć sobie właściwą, szczególnie od wyziewów gaz siarkowodorowy zawierających. Oprócz tego, żółknienie koloru najwięcej zależy od oleju; ponieważ blejwas zarobiony roztworem żywicy *dammar* w olejku terpentynowym, czystą białosć zatrzymuje. Do zachowania świeżosć koloru w malowidle, potrzeba koniecznie działania powietrza i światła.

O czystosć blejwasu łatwo się przekonać, rozpuszczając go w słabym kw. saletrzanym; do roztworu przechodzi ołów i wapno, w części pozostałej znajduje się szpat ciężki, siarczan ołowiu lub gyps. Jeżeli był zanieczyszczony krédą, roztwór po oddaleniu ołowiu siarkowodore, daje osad biały z węglanem lub szczawianem potażu.

531. Krzemian ołowiu, wchodzi do składu kryształu ciężkiego, strassu, polewy na fajansie i t. d. Łatwo się na szkło topi. Jeżeli w nim krzemionka przemaga, szkło jest bezkolorowe; za powiększeniem ilości PbO ,

staje się coraz topliwszym, nabywa koloru żółtego, nawet żółto-brunatnego.

232. Fosforan ołowiu. Dodając fosforanu sody obojętnego do roztworu octanu ołowiu, opada osad biały, rozciek nad nim będący okazuje działania kwasowe; w osadzie więc musi się znajdować sól $\text{PO}_3\text{3PbO}$, takiego składu jak fosforan srebra żółty. Jeżeli fosforan zawiera kw. saletrzany, octan ołowiu strąca $\text{NO}_3, 2\text{PbO}$.

Fosforan ołowiu jest nierozpuszczalny w wodzie i w kw. octowym; można więc octanu ołowiu użyć, do strącenia kw. fosforycznego z roztworów, które nie zawierają kw. siarczanego, arszennego i innych, wydających związki nierozpuszczalne z ołowiem. Lecz gdy fosforan ołowiu może mieć skład zmienny, chcąc z niego ilość kw. fosforycznego oznaczyć, potrzeba fosforan ołowiu wysuszyć i zważyć, kw. siarczanym rozłożyć, z siarczanu ołowiu ilość kwasorodku obliczyć i od wagi fosforanu odciągnąć; różnica okaże ilość kw. fosforycznego.

Fosforan ołowiu charakterystyczną ma własność, że płomieniem letrozu topi się na kulkę, która w chwili krzepnięcia wydaje bryłę wielościenną.

533. Wszystkie sole ołowiu są trujące; spowodują właściwą chorobę, *kolkę ołowianą* (Bleikolik), której ulegają robotnicy w fabrykach blejwasu, octanu ołowiu, trący farby i t. d. Jako środek zaradczy podają ałun. W hutach ołowianych, robotnicy doświadczają drętwienia w rękach, niekiedy tracą w nich zupełnie władzę, stając się przez to niezdolnymi do pra-

cy. Jednak nie wszystkie individua temu wpływowi podlegają.

534. Ołów łączy się prawie ze wszystkimi metalami, lecz mało jest tych związków mających zastosowania. Ołów czyni cynk twardszym, zdolniejszym do przyjęcia poloru, nie odejmując ciągłości aliażowi; często więc dodają go do cynku, ażeby się łatwiej na blachy wyrobił. Cynę topią z dodatkiem ołowiu, dla otrzymania aliażu tańszego. Na stołowe naczynia można dodać 18—20% ołowiu, przezco cyna nabywa twardości i staje się łatwiejszą do toczenia. Aliaż w tym stosunku nie jest dla zdrowia szkodliwy; jednak nie należy w nim utrzymywać potraw kwaśnych, chociaż bowiem nie rozpuści się ołów, jednak ślady cyny przejść mogą. Aliaż równych części cyny i ołowiu, służy do lutowania, łatwiej się ukwasoradnia niż każdy z tych metalów osobno wzięty; wydaje materiał (potée d'etain) do polewy na fajansie używany.

Aliaż 4 cz. ołowiu i 6 cz. cyny, jest łatwo topliwy, przylega do szkła, powleka je cienką warstewką z blaskiem mocnym. Zanurzając w jego kąpeli kule szklane, można otrzymać zwierciadła metalowe wklęsłe; jeżeli zaś użyto pęczków sztabek szklanych na końcu szlifowanych: otrzymują wyroby pod nazwiskiem *diaamentów fałunskich* do ozdób używane.

Cyna przez stopienie z ołowiem staje się łatwiej topliwą od ołowiu. Pb_2Sn topi się w $+289$; $PbSn$ w 240° ; $PbSn_2$ w 196° ; $PbSn_3$ w 186° ; $PbSn_4$ w 189° . Najłatwiej więc topią się mieszaniny, między $PbSn_3$ i $PbSn_4$ objęte.

Na litery drukarskie, używają ołowiu stopionego z 25—34% antymonu; niekiedy dodają wismutu, ażeby materiał uczynić twardszym i w stopieniu cieplejszym.

Przez połączenie z 0,3 — 0,8% arszeniku, ołów nabywa własności tworzenia kulek doskonale okrągłych. W tym stanie służy do robienia szrótu. Ołów topią w kociołku żelaznym, dodają czystego arszeniku lub realgaru i biorą próbę czy się zaokrągla w laniu. Jeżeli ma za wiele arszeniku, daje ziarna płaskie. Do lania służy druszlak, z otworami stosownej wielkości. Naprzód ściany jego wewnątrz pokrywają warstewką utłoczoną z kwasorodku, który się na powierzchni ołowiu tworzy; następnie częściowo leją metal nie zbyt gorący. Ołów sączy się przez tę warstewkę i w kropkach otworami wypływa. Krople powinny spadać ze znacznej wysokości (90 — 150 stóp), ażeby w drodze krzepły; dlatego aparat do lania szrótu zwykle umieszczają na wysokości wieży, lub w górze szachtu opuszczonej kopalni; ziarna zaś zbierają się u dołu, w naczyniu wodą napełnioném. Za pomocą przetaków gatunkują je na ziarna rozmaitej wielkości; na równi pochyłej oddzielają okrągłe od nieforemnych; na koniec nadają im połysk, przez obracanie w beczkach z grafitem sproszkowanym.

M i e d Ź.

535. Miedź była znaną przed żelazem; starożytni używali jej w fabrykacyi broni siecznej. Do Rzymu i