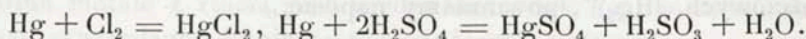


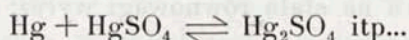
wiódł jednak, że chlorek rtęciawy, doskonale wysuszony nad  $P_2O_5$ , nie rozkłada się i wykazuje podwójny ciężar cząsteczkowy: 472 (odpowiednio do wzoru:  $Hg_2Cl_2$ ). ☒

Dwuatomowe zespoły  $(Hg_2)''$ , ulegają jednak w dużych rozcieńczeniach rozpadowi na jony pojedyncze  $(Hg_2)'' \rightleftharpoons 2Hg'$ .

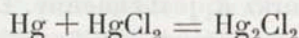
Sole rtęciowe powstają zazwyczaj wówczas, gdy na rtęć działa się nadmiarem odczynnika:



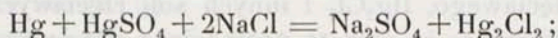
Sole rtęciawe natomiast tworzą się wówczas, gdy rtęć znajduje się w nadmiarze:



*I. Związki rtęciawe* otrzymuje się przez działanie czynników redukcyjnych lub rtęci metalicznej na połączenia rtęciowe, najczęściej zaś przez rozpuszczenie tlenku rtęciowego  $Hg_2O$  lub węglanu rtęciowego  $Hg_2CO_3$  w odpowiednich kwasach. Z połączeń rtęciawych z chlorowcami najważniejszy i najlepiej znany jest chlorek rtęciawy  $Hg_2Cl_2$ , zwany zazwyczaj kalomelem od greckiego *καλόμελας* — »pięknie czarny«. Po raz pierwszy Beguin opisał go już w r. 1608. Otrzymuje się go technicznie przez działanie rtęcią na chlorek rtęciowy:

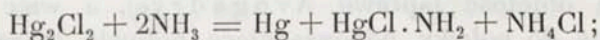


albo przez ogrzewanie siarczanu rtęciowego z nadmiarem rtęci i chlorkiem sodu:



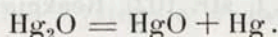
powstający chlorek rtęciawy sublimuje i tworzy włóknistą masę.

Jest on w wodzie trudnorozpuszczalny (iloczyn rozpuszcz.  $[Hg'] [Cl'] = 3,5 \cdot 10^{-18}$ ), rozpuszcza się natomiast w stężonych roztworach chlorków potasowców, z którymi tworzy sole zespolone. Zadany amonjakiem czernieje on wskutek powstawania związków aminowych:

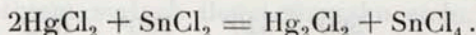


stąd też pochodzi jego nazwa potoczna »kalomel«. Bromek i jodek rtęciawy,  $Hg_2Br_2$  i  $Hg_2I_2$  zachowują się podobnie do chlorku i są tak samo bardzo trudnorozpuszczalne w wodzie. Siarczan, otrzymany pod działaniem gorącego kwasu siarko-

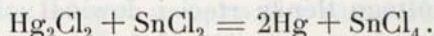
wego na rtęć, znajdującą się w nadmiarze, jest białym proszkiem krystalicznym, bardzo trudnorozpuszczalnym w wodzie ( $11,7 \cdot 10^{-4}$ ). Znacznie łatwiej rozpuszcza się *azotan*,  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , którego stężone roztwory wydzielają podczas rozcieńczania sól zasadową. Ze stężonych roztworów azotanu wodorotlenki potasowców strącają czarny osad *tlenku rtęciowego*,  $\text{Hg}_2\text{O}$ , rozkładającego się na świetle w myśl równania:



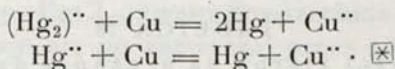
⊗ *J. Związki rtęciowe.* Związki *rtęciawe* (zawierające jony  $(\text{Hg}_2)''$ ) utleniają się pod wpływem czynników utleniających na związki *rtęciowe* (zawierające jony  $\text{Hg}''$ ). Naodwrot zaś związki *rtęciowe* łatwo odtleniają się na związki *rtęciawe*. Jako odtleniacz działa np. w tym przypadku chlorek cynawy,  $\text{SnCl}_2$ :



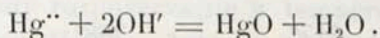
Wskutek niestałości soli *rtęciawych* reakcja posuwa się jednak dalej, i sól *rtęciawa* odtlenia się aż do *rtęci*:



Podobnież metale mniej szlachetne od *rtęci* odtleniają nie tylko sole *rtęciowe* ale i sole *rtęciawe* aż do metalu: np. miedź, zanurzona do roztworów, zawierających jony  $\text{Hg}_2''$  lub jony  $\text{Hg}''$ , pokrywa się w krótkim czasie białym amalgamatem:



⊗ *a) Tlenek rtęciowy*,  $\text{HgO}$  powstaje zarówno na drodze mokrej, jak i suchej. Na drodze mokrej strąca się on w postaci drobnego żółtego osadu po dodaniu wodorotlenku potasu lub sodu do roztworu chlorku lub azotanu *rtęciowego*:

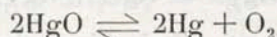


Na drodze suchej otrzymuje się czerwony krystaliczny proszek przez prażenie soli *rtęciowych* lub *rtęciawych* (najlepiej azotanów). Ponieważ obie te odmiany *tlenku rtęciowego* różnią się od siebie rozpuszczalnością (podł. badań Cohena), przeto mniemano, że są one dwiema odmianami polimorficznymi (podobnie, jak dwie odmiany jodku *rtęciowego*, o którym będzie mowa nieco niżej). Ostwald dowiódł jednak, że różnica



obu tych odmian polega tylko na wielkości ziaren żółtej i czerwonej odmiany. Jeżeli bowiem rozetrzeć czerwoną odmianę przez klócenie proszku w buteleczce z kulkami szklanymi, to przybiera ona barwę żółtą, a rozpuszczalność wzrasta aż do wielkości, charakterystycznej dla odmiany żółtej. ☒

☒ Podczas prażenia tlenek rtęci rozkłada się na rtęć i tlen. (Dzięki tej reakcji tlen otrzymany został poraz pierwszy przez Priestley'a, por. t. I, str. 102). Reakcja:



jest odwracalna i jest klasycznym przykładem układu jednoczynnego (por. t. I, str. 228): prężność dysocjacji jest zależna od temperatury. Pélabon zbadał tę równowagę i znalazł następujące prężności dysocjacji tlenku rtęciowego:

temperatura:	500°	520°	580°	610°
prężność dysocjacji:	985	1392	3610	5162 mm Hg. ☒

☒ W r. 1928 Krustinson zbadał prężności dysocjacji czerwonego i żółtego tlenku rtęci i dowiódł:

1) że żółty tlenek rtęci posiada większą prężność dysocjacji (w danej temperaturze), niż czerwony i

2) że przez zmniejszenie wielkości ziarenek proszku (metoda Ostwalda) można wywołać podwyższenie prężności dysocjacji. ☒

☒

TABLICA 78.

Wpływ wielkości ziarna na prężność dysocjacji tlenku rtęciowego podł. Krustinsona.

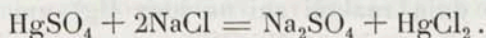
Prężność dysocjacji w mm.	Temperatury dysocjacji w stopniach C.		
	HgO czerwony	HgO czerwony rozarty	HgO żółty
300	417°	398°	362°
400	420	400	366
500	421	402	367
600	422	403	368
700	423	404	370
760	424	405	371
800	424,5	406	371,5
900	425	407	373 ☒

⊗ Wynika stąd, że zarówno rozpuszczalność, jak i prężność pary, jak wreszcie prężność dysocjacji substancji stałych zależy od wielkości kryształów, a mianowicie wzrasta w miarę zmniejszania się średnicy »ziarenek«. ⊗

Pod działaniem światła tlenek rtęci ulega, podobnie jak większość związków rtęciowych, redukcji i wydziela tlen. Jest on zatem substancją utleniającą.

b) *Siarczek rtęci*,  $\text{HgS}$  występuje w dwóch odmianach polimorficznych: czarnej, bezpostaciowej — nietrwalej, otrzymywanej przez działanie siarkowodorem na roztwory soli rtęciowych, albo rozcieranie rtęci z siarką. Czerwona, krystaliczna odmiana siarczku, występująca w przyrodzie pod nazwą cynobru, daje się również otrzymać syntetycznie przez sublimację mieszaniny rtęci z tlenkiem rtęci i siarką, albo sublimację odmiany czarnej z dodatkiem małych ilości siarczku sodu. Otrzymana sztucznie posiada ona zabarwienie jaskrawsze od cynobru, używa się pod nazwą vermillonu, jako czerwona farba olejna. Siarczek rtęci jest nadzwyczaj trudnorozpuszczalny w wodzie, to też siarkowodór strąca go nawet z roztworów soli rtęciowych, zawierających minimalne ilości jonów  $\text{Hg}^{2+}$ , np. cyjanku rtęciowego. Ze względu na nierozpuszczalność siarczek rtęci nadaje się do wagowego oznaczania rtęci — zwłaszcza, że jest on bardzo odporny na działanie odczynników chemicznych.

c) Z połączeń rtęciowych z chlorowcami najdawniej znany jest *chlorek rtęciowy*,  $\text{HgCl}_2$ , zwany powszechnie »*sublimatem*« dlatego, że otrzymuje się go zazwyczaj przez sublimację mieszaniny siarczanu rtęciowego z chlorkiem sodu:



Krystalizuje w bezbarwnych słupach rombowych. Jego  $t_f = 265^\circ$ ,  $t_w = 307^\circ$ . W wodzie rozpuszcza się on dość obficie, mianowicie w 100 cz. wody rozpuszcza się w temperaturze  $20^\circ$ : 7,39, a w  $100^\circ$ : 53,96 części  $\text{HgCl}_2$ . Jeszcze obficie rozpuszcza się on w roztworach chlorków potasowców — dzięki powstawaniu soli zespolonych. Rozpuszcza się on również w wielu cieczach organicznych, np. w alkoholu i eterze. Wodne roztwory chlorku rtęciowego są w słabym stopniu zdysocjowane na jony. Jakkolwiek tylko w małym stopniu ulegają one hydrolizie, wykazują jednak reakcję słabo-kwaśną.

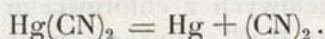
Sublimat działa trująco na organizmy zwierzęce, a także na



drobnoustroje. Rozcieńczone roztwory sublimatu stosuje się w medycynie jako środek antyseptyczny. Dodanie chlorku sodu do roztworu sublimatu zmniejsza dość silnie jego działanie trujące wskutek powstawania soli zespolonych, wywołujących zmniejszenie stężenia jonów rtęciowych  $Hg^{++}$ . W wypadkach zatrucia sublimatem stosuje się jako odtrutkę białko, tworzy ono bowiem z chlorkiem rtęciowym połączenia nierozpuszczalne w wodzie (patrz wyżej.).

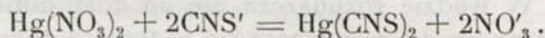
d) Z innych połączeń chlorowcowych na szczególną uwagę zasługuje *jodek rtęciowy*,  $HgJ_2$ , otrzymywany przez działanie jodkiem potasu na roztwory soli rtęciowych. Wydziela się on w czerwonych kryształach tetragonalnych, trudnorozpuszczalnych w wodzie, które w temperaturze  $126^\circ$  zamieniają się na żółte kryształy rombowe. Przy strącaniu roztworów chlorku rtęciowego zapomocą roztworu jodku potasu powstaje często nietrwała żółta odmiana jodku rtęciowego, która szybko zamienia się na odmianę czerwoną. To samo zachodzi wówczas, gdy z alkoholowych roztworów jodku rtęciowego wytrąca się tę sól zapomocą wody. Podczas sublimacji jodku rtęciowego pierwsze osadzające się na zimnych ściankach próbówki kryształy są również żółte.

e) Dalej wspomnieć należy o *cyjanku rtęciowym*,  $Hg(CN)_2$ , który podczas ogrzewania rozpada się na wolny cyjan i rtęć:



Jest to sól rozpuszczalna w wodzie, alkoholu i eterze. Stopień jej dysocjacji w wodnych roztworach jest tak mały, że roztwory te nie dają reakcji ani na jony  $Hg^{++}$  ani na jony  $CN'$ .

⊗ f) *Rodanek rtęciowy*,  $Hg(CNS)_2$  otrzymuje się przez działanie azotanu rtęciowego na rodanek potasu w wodnym roztworze:

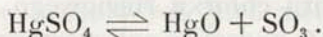


Jest to biała, łatwopalna substancja, która podczas spalania rozkłada się, wydzielając parę rtęci, i zamienia się na szarą masę, zajmującą bardzo wielką objętość i zwaną ze względu na jej wygląd »węzem Faraona«. W rzeczywistości zaś jest to dość złożony związek organiczny, zwany mellonem. ⊗

g) Zpośród soli rtęciowych kwasów tlenowych na wzmiankę zasługuje *siarczan rtęciowy*,  $HgSO_4$ , otrzymywany przez odparowywanie rtęci z nadmiarem stężonego kwasu siarkowego

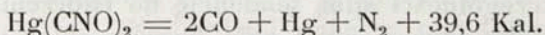


do sucha. Jest to biała masa krystaliczna, która podczas ogrzewania barwi się początkowo na żółto, następnie na czerwono, a w temperaturze czerwonego żaru ulega rozkładowi:



h) *Azotan rtęciowy*,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , otrzymywany przez rozpuszczanie rtęci metalicznej w nadmiarze kwasu azotowego, krystalizuje z roztworów zazwyczaj w postaci uwodnionej  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , względnie  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

i) Wreszcie wymienić należy jeszcze *piorunian rtęci*,  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ , związek wysoce endotermiczny, którego ciepło powstawania wynosi  $-62,9$  Kal, który wobec tego ulega z łatwością samorzutnemu rozkładowi, połączonemu z wydzielaniem dużych ilości ciepła:



Podczas szybkiego ogrzania do temperatury  $187^\circ$ , lub też wskutek uderzenia, rozkład ten przebiega w sposób wybuchowy, a produkty rozkładu wywierają kolosalne ciśnienie, dochodzące do  $28000 \text{ kg na } 1 \text{ cm}^2$ . Z tego względu piorunian rtęci znalazł zastosowanie jako detonator, używany do napełniania kapsli, mających za zadanie wywoływanie eksplozji innych substancji wybuchowych (por. str. 127).

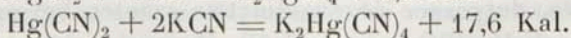
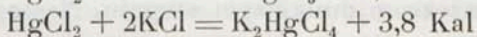
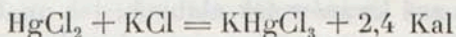
k) *Wodorotlenek rtęciowy*,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  jest zasadą znacznie słabszą od wodorotlenku rtęciowego  $\text{Hg}_2(\text{OH})_2$ , to też sole rtęciawe ulegają w wodnych roztworach w wyższym stopniu dysocjacji elektrolitycznej, aniżeli sole rtęciowe, w mniejszym stopniu zaś rozkładowi hydrolitycznemu. Co się tyczy stopnia dysocjacji elektrolitycznej soli rtęciowych w wodnych roztworach, to jest on w znacznym stopniu zależny od natury anionu związanego z rtęcią. Sole silnych kwasów tlenowych np.  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  i t. p. są silnie zdysocjowane, sole kwasów chlorowcowodorowych są natomiast słabo zdysocjowane, sole zaś kwasów tak słabych, jak np. kwas cyjanowodorowy — jeszcze w mniejszym stopniu. Następujące dane liczbowe, dotyczące przewodnictwa cząsteczkowego roztworów wodnych  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  oraz  $\text{HgCl}_2$  ilustrują różnicę w zachowaniu się tych dwóch soli:

rozcieńczenie . . . .	32	64	128	256	512	1024
przewodnictwo $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$	126,6	145,1	171,0	204,1	247,7	296,9
„ $\text{HgCl}_2$ .	2,17	3,77	4,91	7,54	12,0	—

Z podanych tu liczb wynika, że w niezbyt rozcieńczonych roztworach przewodnictwo cząsteczkowe nadchloranu rtęciowego  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  jest prawie 60 razy większe od przewodnictwa cząsteczkowego roztworu chlorku rtęciowego.

Podobnie i stopień hydrolizy soli rtęciowych zależy w znacznej mierze od natury anjonu. Np. sole silnych kwasów tlenowych są w znacznym stopniu zhydrolizowane i wykazują silną reakcję kwaśną, sole kwasów chlorowcowodorowych natomiast są zhydrolizowane w małym stopniu, podobny zaś do nich cyjanek,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  nie ulega hydrolizie nawet w wyższej temperaturze.

*L. Sole zespolone.* Sole rtęci, zwłaszcza sole rtęciowe wykazują wybitną zdolność tworzenia soli zespolonych, których wodne roztwory zawierają znikome ilości jonów rtęciowych  $\text{Hg}^{++}$ . W szczególności silną tendencję do tworzenia zespołów wykazują słabo zdysocjowane sole kwasów chlorowcowodorowych, a największą cyjanek rtęciowy. Zespoły te posiadają charakter częściowo zwykłych »soli podwójnych«, które woda prawie całkowicie rozkłada na części składowe, przeważnie jednak są to istotne »sole zespolone«, których wodne roztwory zawierają minimalne ilości jonów rtęciowych. Najdokładniej zbadane zostały dotychczas zespoły soli kwasów chlorowcowodorowych, należące do różnych typów, z których najważniejszy jest następujący:  $\text{HgX}_2 \cdot 2\text{MeX}$ . Zdolność tych soli, np.  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$  lub  $\text{HgJ}_2$  do tworzenia zespołów przejawia się w tym, że są one znacznie łatwiej rozpuszczalne w roztworach kwasów chlorowcowodorowych oraz chlorków potasowców, aniżeli w czystej wodzie. Procesowi rozpuszczania towarzyszy w tym przypadku wydzielanie znacznych ilości ciepła, co z łatwością daje się zademonstrować. Pomiaru termodynamiczne wykazują, że ciepło powstawania niektórych soli zespolonych rtęci jest dość znaczne i zbliża się do ciepła powstawania soli zwykłych, jak np.:



Niektóre zespolone kwasy chlorowcowortęciowe udało się nawet otrzymać w stanie krystalicznym, np.:  $\text{H}_2(\text{HgCl}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  oraz  $\text{H}_4(\text{Hg}_3\text{Cl}_{10}) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . Kwasy te są prawie tak silne jak kwas



solny, sole ich zaś wykazują w wodnych roztworach reakcję obojętną, podczas gdy roztwory chlorku rtęciowego posiadają reakcję wybitnie kwaśną.

Prócz anjonów zespolonych rtęć tworzy z amonjakiem oraz z zasadami aminowymi również *zespolone katjony*. Istnieją trzy odmienne typy tego rodzaju związków.

1) Sole »aminowe« typu ogólnego:  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_n \cdot \text{X}_2$ . Odszczepiają one łatwo amonjak. Przedstawicielem tego typu jest t. zw.

»precypitat stapiający się«, posiadający budowę:  $\left[ \text{Hg} \begin{array}{c} \text{NH}_3 - \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_3 - \text{Cl} \end{array} \right]$ .

Związek ten powstaje przez dodanie nadmiaru amonjaku do roztworu chlorku rtęciowego, zawierającego chlorek amonu.

2) Ważniejsze od nich są »amidochlorki rtęciowe«, będące produktami zastąpienia wodoru w amonjaku przez atom dwuwartościowej rtęci. Najbardziej znanym przedstawicielem tej kategorii jest t. zw. »precypitat niestapiający się«,  $\text{HgCl}(\text{NH}_2)$ , który powstaje przez dodanie amonjaku do roztworu chlorku rtęciowego (w nieobecności chlorku amonu) w postaci białego nierozpuszczalnego osadu. Posiada on prawdopodobnie następującą budowę:

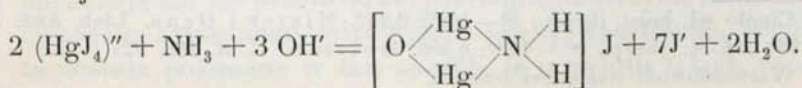
$\text{Hg} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$ .

3) Ostatnią wreszcie kategorię stanowią sole »amonowo-rtęciowe«, wyprowadzające się od wodorotlenku amonowego przez zastąpienie atomów wodoru rtęcią albo grupą  $\text{Hg}(\text{OH})$ . Najważniejszym ich przedstawicielem jest t. zw. zasada Millona, powstająca przez działanie wodnych roztworów amonjaku na żółty tlenek rtęci. Jest to żółty drobnokrystaliczny proszek, nierozpuszczalny w wodzie. Prawdopodobna budowa tego związku jest następująca:

$\left[ \text{HO} - \text{Hg} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \right] \text{OH}$ . Przez odwodnienie

otrzymuje się bezwodnik tej zasady:  $\left[ \text{O} \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Hg} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \right] \text{OH}$ . Jo-

dek tej zasady powstaje podczas działania t. zw. odczynnika Nesslera na amonjak. Jest to najbardziej czuła reakcja na amonjak:





## VIII. GLINOWCE.

Glinowce tworzą trzecią rodzinę metali nieszlachetnych o słabo zaznaczonym charakterze elektrododatnim. Są to metale trójwartościowe, tworzące tlenki typu  $\text{Me}_2\text{O}_3$  oraz wodorotlenki typu  $\text{Me}(\text{OH})_3$ , będące naogół słabymi zasadami. Do właściwych glinowców zalicza się 6 następujących pierwiastków, których własności fizyczne, dające się wyrazić liczbowo, podaje załączona tablica. Tylko pierwsze dwa pierwiastki (bor i glin) są w przyrodzie dość rozpowszechnione i znajdują praktyczne zastosowanie. Trzy pozostałe są pierwiastkami »rzadkiemi«.

☒

TABLICA 79.

Własności fizyczne glinowców.

	B	Al	Ga	In	Tl
CieŜar atomowy . .	10,8	27,0	69,72	114,8	204,39
Objętość atomowa .	6,24	10,0	11,77	15,86	17,22
Gęstość . . . . .	1,73	2,70	5,92	7,25	11,85
Temp. topn. . . .	2300°	658°	30,15°	155°	302°
Temp. wrzenia . .	—	2000°	(900°)	1450°	(1500°)
Ciepło właściwe . .	0,306 <sup>1)</sup>	0,214	0,079	0,057	0,031
Ciepło topn. kal/gr	—	92,4	19,1	—	3,67
Przew. elektr. . .	—	32,3	1,9	11,95	5,7
Wartościowość . .	(4)3 <sup>2)</sup>	3	(2)3	(1,2)3	1(3) ☒

Naczelny człón tej grupy bor odbiega swemi właściwościami i zachowaniem od pozostałych pierwiastków i zbliŜa się do krzemu. Mamy tu więc do czynienia z faktem, stwierdzonym już w poprzednich grupach metali lekkich, Ŝe naczelne człóny danej grupy przypominają pod wieloma względami zachowanie się pierwiastków następnej grupy metali. Np. lit i jego związki przypominały pod wieloma względami magnez i wapń oraz ich połączenia. Podobnie beryl, pierwszy człón grupy wapniowców, nasuwał analogje z glinem. RóŜnica pomiędzy zacho-

<sup>1)</sup> Ciepło wł. boru: (kryst.) 0°—100°: 0,252. Mixter i Dana, Lieb. Ann. 169, 338 (1873); (bezp.) 0°—100°: 0,306. Moissan, C. R. 166, 924 (1896).

<sup>2)</sup> Wartościowość względem wodoru.

waniem się boru a glinu jest znacznie większa, aniżeli różnice wykazywane przez lit i sód, albo beryl i magnez. Bor przypomina bowiem całem swoim zachowaniem się metaloidy i właściwie nie wykazuje cech metalicznych. Typowym przedstawicielem glinowców jest zatem drugi członek tej grupy, a mianowicie glin.

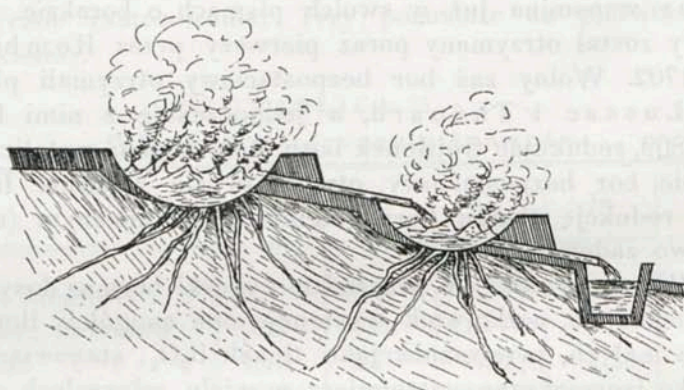
## 1. B O R.

*A. Historja.* Związki boru, występujące w przyrodzie, znane były już w wiekach średnich; średniowieczny alchemik Pseudo-Geber wspomina już w swoich pismach o boraksie. Kwas borowy został otrzymany poraz pierwszy przez Homberga w r. 1702. Wolny zaś bor bezpostaciowy otrzymali pierwsi Gay-Lussac i Thénard, a jednocześnie z nimi Davy w r. 1809, redukując trójtlenek boru  $B_2O_3$  sodem metalicznym. Obecnie bor bezpostaciowy otrzymuje się znacznie łatwiej przez redukcję tlenku boru magnezem metalicznym (można to łatwo zademonstrować).

*B. Występowanie.* W przyrodzie związki boru są dosyć rozpowszechnione, aczkolwiek występują one naogół w ilościach bardzo małych, przeważnie jako tlenek  $B_2O_3$ , stanowiący domieszkę izomorficzną, zastępującą w wielu minerałach glinę ( $Al_2O_3$ ). Z minerałów borowych najważniejszy jest boracyt  $2Mg_3B_8O_{15} \cdot MgCl_2$ , występujący w kryształach tetraedrycznych bezbarwnych, częściej zielonkawych, żółtawych lub szarawych. Spotykamy go w niewielkich ilościach w złożach solnych Stassfurckich oraz w wodach wielu jezior. Ważniejszy od niego jest boraks  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ , tworzący kryształy jednoskośne, bezbarwne lub szarawe o połysku tłustym. Występuje w wielu jeziorach tybetańskich, kalifornijskich oraz południowoamerykańskich. Pozatem wolny kwas borowy występuje w gorących parach wodnych, wydzielających się z fumaroli (»soffioni«) tokańskich. W okolicach wulkanicznych wydzielają się ze szczelin skorupy ziemskiej gorące pary wodne, zawierające oprócz azotu, siarkowodoru i amoniaku, niewielkie ilości kwasu borowego, który ulatnia się z parą wodną. Zawartość kwasu borowego w tych parach dochodzi conajwyżej do 0,1%, nie nadają się one przeto do bezpośredniego otrzymywania kwasu metodami sztucznymi, gdyż byłoby to zbyt kosztowne. Trudność ta została pokonana w ten sposób, że u wylotu takich szczelin



tworzy się sztuczne zbiorniki wody, przez które przechodzi wydobywająca się para oraz gorące gazy; ogrzewają one wodę do temperatury wrzenia, a jednocześnie oddają jej zawarty w nich kwas borowy. W miarę nagromadzania się w wodzie kwasu borowego przepływa ona z jednego zbiornika do drugiego, a wreszcie do naczyń ołowianych, ogrzewanych również gazami podziemnymi, w których roztwór zagęszcza się do konsystencji 10 do 11 stopni Baumé, poczem ścieka do krystalizatorów, w których osadza się wolny kwas borowy  $H_3BO_3$ .



Rys. 146.

Fumarole toskańskie, zawierające kwas borowy.

Światowa produkcja boraksu, boracytu oraz kwasu borowego wynosiła w r. 1910 około 75 000 ton, z czego przypadało na Stany Zjednoczone około 37 000 ton, na Chili 32 000, a na Włochy zaledwie 2 500 tonn.

⊗ *C. Własności boru.* Bor otrzymuje się przez odtlenienie tlenku boru zapomocą sproszkowanego magnezu (Moissan):



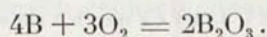
Do doświadczenia używa się mieszaniny bezwodnego tlenku boru z proszkiem magnezu w stosunku trzech części  $B_2O_3$  na jedną część Mg. Mieszaninę tę ogrzewa się w zamkniętym tyglu szamotowym do czerwonego żaru. Po zakończeniu reakcji, której towarzyszy wydzielenie znacznych ilości ciepła, gotuje się otrzymaną masę z wodą i przemywa kwasem solnym w celu usunięcia magnezu i resztek tlenku boru. Pozo-

staje nierozpuszczalny bezpostaciowy brunatny proszek. Jest to bor. ☒

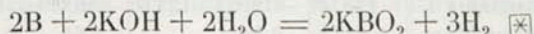
☒ W postaci krystalicznej otrzymuje się bor przez odtlenianie tlenku zapomocą glinu (»aluminotermiczna metoda Goldschmidta«). Mieszaninę 50 części  $B_2O_3$ , 75 części wysuszonej siarki i 100 części proszku glinowego zapala się w tyglu szamotowym zapomocą wstążki magnezowej, wstawionej do środka masy. Po zakończeniu reakcji mieszaninę traktuje się naprzód wodą, później kwasem solnym i wreszcie kwasem fluorowodorowym (który nie rozpuszcza boru). W nierozpuszczalnym osadzie znajdujemy błyszczące, twarde, czarne kryształy. Zawierają one jednak oprócz boru jeszcze domieszki glinu. Chemicznie czysty bor został otrzymany przez odtlenianie trójtlenku boru w atmosferze wodoru w płomieniu łuku elektrycznego. ☒

☒ Bor nie przewodzi elektryczności i nie podlega regule Dulonga i Petita, jego ciepło atomowe wynosi bowiem zaledwie 3,4 w temperaturze zwykłej. Dopiero w temperaturze  $400^{\circ}$  ciepło atomowe boru osiąga wartość normalną, t. j. 6,4 (por. str. 21). ☒

☒ W tlenie bor bezpostaciowy zapala się w temperaturze  $700^{\circ}$  i spala się na tlenek:



Łatwiej łączy się z chlorem, a najłatwiej z fluorem. Kwas azotowy utlenia go na kwas borowy. W temperaturze czerwonego żaru łączy on się z azotem, tworząc trudnotopliwy azotek boru BN. Bor rozpuszcza się również we wrzących roztworach ługu sodowego i potasowego, tworząc borany:



Zastosowanie praktyczne znajduje kwas borowy i jego sole, np. boraks. Sole kwasu nadborowego (»nadborany«) używane są do bielenia.

Bor rozpuszcza się dosyć obficie w wielu metalach stopionych, zwłaszcza w glinie, a podczas ochładzania tych roztworów wydziela się z nich w postaci kryształów bezbarwnych, przypominających swym połyskiem, zdolnością załamывania promieni świetlnych oraz twardością kryształy diamentów. Kryształy te sproszkowane używane są do szlifowania diamentów.



⊗ *D. Związki boru z wodorem (borowodory).* Jeżeli do od-tlenienia tlenku boru użyć nadmiaru magnezu, wówczas powstają »borki magnezu« (t. j. związki boru z magnezem, np.  $Mg_3B_2$ ). Związki te rozpuszczają się w kwasie solnym, wydzielając gaz, samozapalający się w powietrzu. A. Stock dowiódł (1912), że w tych warunkach powstaje mieszanina różnych borowodorów. Są to substancje lotne, dające się jednak rozdzielić zapomocą kondensacji i frakcjonowanej destylacji. Główny produkt wyżej wymienionej reakcji posiada skład, odpowiadający formułce  $B_4H_{10}$ , i wrze w  $+18^\circ$ . Posiada on wstrętny zapach, wywołujący mdłości i zapala się sam na powietrzu. Przez ogrzewanie do  $100^\circ$  związek ten rozkłada się, tworząc — jako główny produkt — gaz o składzie  $B_2H_6$ . Gaz ten skrapla się w  $-92,5^\circ$ . Ze względu na podobieństwo, istniejące pomiędzy wzorem  $B_2H_6$  i wzorem etanu ( $C_2H_6$ ), otrzymał on nazwę »boroetanu«. Oprócz boroetanu powstają podczas rozkładu związku  $B_4H_{10}$  inne borowodory o bardziej złożonym składzie:  $B_4H_{11}$ ,  $B_6H_9$ ,  $B_6H_{10}$  i  $B_{10}H_{14}$ , których własności fizyczne podajemy w poniższej tabelce. ⊗

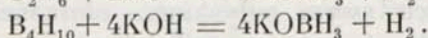
⊗

TABLICA 80.

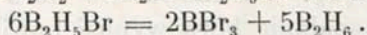
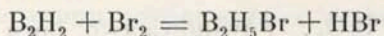
Własności fizyczne borowodorów.

	W z ó r z w i ą z k u					
	$B_2H_6$	$B_4H_{10}$	$B_5H_{11}$	$B_5H_9$	$B_6H_{10}$	$B_{10}H_{14}$
Temperatura wrzenia . . . . .	$-92,5^\circ$	$+18^\circ$	—	—	—	—
Prężność pary w $0^\circ$ w mm Hg . . . . .	—	—	57	65	7	—
Temperatura topnienia . . . . .	$-165,5^\circ$	$-120^\circ$	$-128,6^\circ$	$-46,9^\circ$	$-65,1^\circ$	$+99,5^\circ$
Gęstość w stanie ciekłym	0,447 ( $-112^\circ$ )	0,59 ( $-70^\circ$ )	—	0,61 ( $0^\circ$ )	0,70 ( $0^\circ$ )	0,78 ( $+100^\circ$ ) ⊗

⊗ Wszystkie te związki rozkładają się pod działaniem wody na kwas borowy i wodór. Pod działaniem ługów przekształcają się one na »podboryny«, np.:



Chlorowce działają na borowodory podobnie, jak na węglowodory, t. j. tworzą produkty podstawienia, np.:



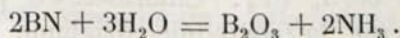
Amonjak przyłącza się, tworząc związek  $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot 2\text{NH}_3$ . ☒

☒ Z podanych wyżej wzorów wynika, że bor w połączeniu z wodorem i pierwiastkami o charakterze mocno dodatnim jest pierwiastkiem czterowartościowym (podobnie jak jego sąsiad w układzie okresowym, węgiel). Ze względu jednak na swe miejsce w układzie okresowym bor powinien być trójwartościowy względem pierwiastków i rodników ujemnych, a pięciowartościowy względem pierwiastków i rodników dodatnich. W rzeczywistości jednak piąta wartościowość boru jest już zbyt słaba, aby mogła dać podstawę trwałego istnienia związków typu  $\text{BR}_5$ . W związkach boru z wodorem spotykamy więc jako najwyższą wartościowość liczbę cztery (np. boroetan). W związkach zaś boru z cięższymi rodnikami organicznymi najwyższa wartościowość boru odpowiada liczbie: trzy. ☒

☒ W istocie znane są »boroalkile«: *borometyl*,  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ , jako gaz bezbarwny, utleniający się łatwo w zetknięciu z powietrzem i łatwopalny oraz *boroetyl*,  $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , będący cieczą, wrzącą w  $95^\circ$  o podobnych cechach chemicznych, jak poprzedni związek. ☒

☒ Boroalkile otrzymuje się przez działanie fluorkiem boru na organiczne związki magnezu albo na alkile cynku. ☒

E. *Azotek boru*, BN otrzymuje się przez prażenie boru w atmosferze azotu lub tlenku azotu. Jest to biały, lekki, bezpostaciowy proszek, tłusty w dotknięciu i bardzo odporny na działanie czynników chemicznych. Kwas solny stężony, zarówno jak stężony kwas azotowy nie działają nań zupełnie, podobnie jak i chlor. Podczas stapiania azotku boru z wodorotlenkami potasowców wydziela się amonjak. Podobnie działa również para wodna w wysokiej temperaturze:



F. Bor tworzy z węglem dwa *węglik boru*:  $\text{B}_2\text{C}_2$  i  $\text{B}_6\text{C}$ . Ten ostatni węglik boru otrzymuje się w piecu elektrycznym. Wydziela się on w czarnych błyszczących kryształach, które są tak twarde, że nadają się do polerowania diamentów.