

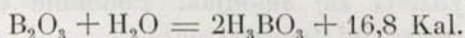
*G. Tlenek boru,  $B_2O_3$ .* Powinowactwo boru do tlenu jest bardzo duże, ciepło spalania boru wynosi bowiem:



Pomimo to bor spala się w tlenie dopiero w temperaturze czerwonego żaru, tworząc bezpostaciowy szklisty trójtlenek boru,  $B_2O_3$ . Daleko łatwiej przeto otrzymać ten sam związek przez prażenie kwasu borowego,  $H_3BO_3$ . Trójtlenek boru topi się w  $577^\circ$  i ulatnia w wyższej temperaturze. Stopiony trójtlenek boru rozpuszcza obficie tlenki metali, tworząc szkła charakterystycznie zabarwione, np. z tlenkami kobaltu—ciemno niebieskie, z tlenkami niklu—żółte, chromu—zielone, manganu—ametystowe i t. p. Na tej własności trójtlenku boru oraz soli sodowej kwasu borowego, zwanej boraksem, polega zastosowanie tych substancyj w analizie jakościowej, a zwłaszcza w próbach przedwstępnych na t. zw. perlę boraksową. Istota tych prób polega na tem, że w uszku drucika platynowego wytwarza się bezbarwną perlę boraksową, którą zwilża się roztworem badanej substancji i ponownie ogrzewa w płomieniu gazowym.

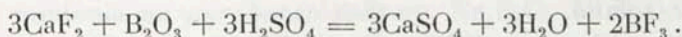
Na tej zdolności trójtlenku boru rozpuszczania w stanie ciekłym wielu tlenków metali polega również jego zastosowanie do syntetycznego otrzymywania w postaci krystalicznej tlenków bardzo trudnotopliwych. Jeśli np. rozpuścić w stopionym trójtlenku tlenek glinu i następnie stop ten utrzymywać przez czas dłuższy w wysokiej temperaturze, trójtlenek boru będzie się powoli ulatniał, a rozpuszczony w nim trójtlenek glinu wykryształizuje w postaci pięknych romboedrów.

Trójtlenek boru  $B_2O_3$  jest bardzo hygroskopijny i rozpuszcza się w wodzie, wydzielając znaczną ilość ciepła. Tworzy się przytem kwas borowy:

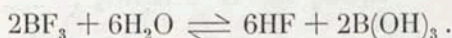


⊗ *H. Fluorek boru,  $BF_3$ .* Chlorowcowe połączenia boru otrzymuje się przez bezpośrednie działanie chlorowców na bor bezpostaciowy w temperaturze czerwonego żaru. Na szczególną uwagę zasługuje fluorek boru, powinowactwo fluoru do boru jest bowiem tak wielkie, że związek tych dwóch pierwiastków można otrzymać przez ogrzewanie tlenku boru z mieszaniną fluorytu z kwasem siarkowym. W reakcji tej fluor

wypiera, dzięki swemu powinowactwu do boru, tlen z jego połączenia z borem:

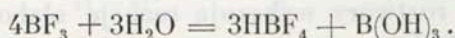


Fluorek boru jest gazem bezbarwnym, o ostrym duszącym zapachu, silnie dymiącym na powietrzu. Skrapla się on w temperaturze  $-110^\circ$ . W wodzie rozpuszcza się bardzo obficie: przeszło 1000 objętości fluorku boru w 1 objętości  $\text{H}_2\text{O}$ . Zaczodzi przytem hydroliza fluorku boru według równania:



Reakcja ta jest odwracalna: wobec dużego nadmiaru fluorowodoru tworzy się bowiem związek fluorku boru z wodą  $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , destylujący bez rozkładu i zachowujący się w sposób odmienny od wolnego fluorowodoru: nie działa on np. na szkło. ☒

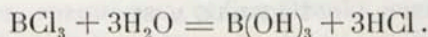
Z nadmiarem wody fluorek boru tworzy zespolony kwas  $\text{HBF}_4$  według równania:



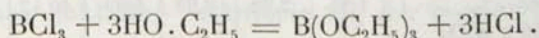
Sole jego są w wodzie dosyć łatwo rozpuszczalne, z wyjątkiem trudnorozpuszczalnej soli potasowej  $\text{KBF}_4$ .

Fluorek boru, użyty w większych ilościach, działa zwęglajaco na związki organiczne, odbierając im wodór. Natomiast użyty w bardzo małych ilościach spełnia rolę »katalizatora«, znakomicie przyspieszającego szereg procesów syntetycznych.

I. Z innych związków chlorowcowych wymienimy *chlerek boru*,  $\text{BCl}_3$ , gaz łatwo skraplający się (w temp.  $+17^\circ$ ). Otrzymuje się on przez działanie chlorem na bor bezpostaciowy w temperaturze czerwonego żaru, albo przez działanie chlorem na mieszaninę tlenku boru z węglem również w temperaturze czerwonego żaru. Podobnie jak fluorek, rozkłada się on całkowicie wodą:



W podobny sposób reaguje on z alkoholami, tworząc lotne estry kwasu borowego:

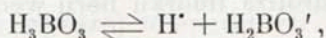


To odrębne zachowanie się chlorku boru względem wody oraz alkoholi przypomina poniekąd zachowanie się trójdchlorku



fosforu względem tych samych odczynników i wskazuje, że chlorek boru jest chlorkiem kwasowym, nie mającym nic wspólnego z solami.

*J. Kwas borowy*,  $H_3BO_3$  otrzymuje się przez dodanie stężonego kwasu solnego do nasyconego na gorąco roztworu boraksu w postaci białych płatków o połysku masy perłowej, tłustych w dotknięciu. Jest to kwas bardzo słaby. W wodnych roztworach zachodzi tylko pierwszy stopień jego dysocjacji elektrolitycznej:



którego stała dysocjacji wynosi:  $K_1 = 6,5 \cdot 10^{-10}$ ; jest on przeto kwasem znacznie słabszym od kwasu siarkowodorowego ( $K_1 = 5,7 \cdot 10^{-8}$ ), mniej więcej tej mocy, co kwas arsenowy ( $K_1 = 6 \cdot 10^{-10}$ ). Dlatego też wszystkie sole kwasu borowego ulegają w wodzie hydrolizie i wykazują reakcję alkaliczną niemal tak silną, jak roztwory odpowiednich wolnych zasad. Tem niemniej, wskutek małej lotności, kwas borowy rozkłada w wysokich temperaturach sole silnych, łatwo lotnych kwasów.

Jego wodne roztwory wykazują reakcję słabokwaśną, czerwieniąc roztwór lakmusu, a równocześnie wykazują one także słabą reakcję alkaliczną, posiadają więc charakter amfoteryczny. Żółty barwnik kurkumy barwią one na brązowo. W wodnych roztworach mamy do czynienia z kwasem ortoborowym:  $H_3BO_3$ .

*Kwas ortoborowy*, ogrzewany w temperaturze 107 do 108°, traci cząsteczkę wody, zamieniając się na kwas metaborowy  $HBO_2$ , a ten ostatni, nagrzewany w temperaturze 138°—140° zamienia się na kwas pyroborowy lub czteroborowy  $H_2B_4O_7$ . Wszystkie sole tych kwasów, z wyjątkiem soli potasowców, są w wodzie trudnorozpuszczalne. Natomiast bardzo łatwo rozpuszczają się one w roztworach silnych kwasów, w tych warunkach bowiem kwasy rozkładają je, wydzielając z nich wolny kwas ortoborowy.

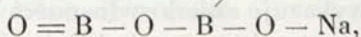
TABLICA 81.

Rozpuszczalność kwasu borowego w wodzie (podł. Dittego).

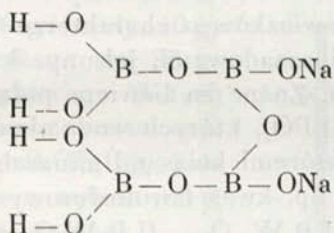
Temperatura . . . . .	0°	12°	20°	40°	62°	80°	102°
Rozpuszczalność . . . . .	1,95	2,92	3,99	6,99	10,42	16,81	29,12
(g $H_3BO_3$ na 100 g $H_2O$ ) .							

Z soli borowych *metaboran sodowy*,  $NaBO_2$  otrzymuje się przez rozpuszczenie trójtlenku boru w gorącym stężonym roz-

tworze wodorotlenku sodowego. Przy ochładzaniu tego roztworu wykrystalizowuje zeń sól wodna  $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , którą woda zamienia na *pyroboran sodowy*,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , zwany powszechnie boraksem. Boraks, występuje również w przyrodzie; posiada on budowę wyrażającą się wzorem:



może być przeto uważany za bezwodnik soli kwaśnej:



Wykazuje on jednak w wodnych roztworach reakcję silnie alkaliczną. Boraks wykrystalizowuje z wody bardzo dobrze, a przytem jego rozpuszczalność w wodzie wzrasta bardzo silnie wraz ze wzrostem temperatury, jak wynika z następujących danych:

100 gr $\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczają w temp.	0°	10°	30°	50°	80°	100°
gr. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	1,3	1,6	3,9	10,5	31,4	52,3

Dlatego też, zapomocą przekrystalizowywania z gorącej wody, można otrzymać boraks w stanie bardzo czystym, a rozkładając gorące roztwory stężonym kwasem solnym, można tem samem z łatwością otrzymać kwas ortoborowy w stanie chemicznie czystym. Stopiony boraks, podobnie do stopionego trójtlenku boru, rozpuszcza obficie tlenki wielu metali (dlatego, że jest solą kwaśną). Na tej własności polega między innymi jego zastosowanie do lutowania metali. Większość metali pokrywa się na powietrzu cieniutką warstwą tlenków, uniemożliwiająca dokładne zetknięcie się ich powierzchni podczas procesu spawania. Jeśli przeto ogrzane metale pokryć warstwą stopionego boraksu, rozpuszcza on owe tlenki, a tem samem umożliwia dokładne zetknięcie się powierzchni spawa-



ných. Boraks stosuje się również do wyrobu polew i emalii zabarwionych. Wolny zaś kwas borowy bywa używany w medycynie jako łagodny środek dezynfekcyjny, a nadto w życiu codziennem jako środek konserwacyjny, służący do zabezpieczania produktów spożywczych od rozkładu gnilnego. Rząd niemiecki zabronił jednak stosowania kwasu ortoborowego do konserwowania środków spożywczych ze względu na rzekomo trujące działania tego związku na organizm ludzki. Sprawa ta nie jest jednak dotychczas dostatecznie zbadana.

Kwas borowy wykazuje obok własności słabokwasowych, również i własności zasadowe, aczkolwiek niesłychanie słabo wyrażone. Na jego charakter zasadowy wskazuje między innymi fakt tworzenia związków o charakterze soli z takimi silnymi kwasami wielozasadowymi, jak np. kwasem siarkowym lub ortofosforowym. Znane są bowiem połączenia boru wzorów  $B(HSO_4)_3$  oraz  $BPO_4$ , których woda nie rozkłada. Kwas borowy tworzy z niektórymi kwasami mineralnymi kwasy zespolone tego typu, co np. kwas borofosforowy  $H_5B_2P_2O_{10}$ , kwasy borowolframowe:  $H_4B_2W_{14}O_{47}$ ,  $H_4B_2W_9O_{32}$  oraz  $H_8B_2W_{12}O_{43}$ . Tworzy on również kwasy zespolone ze związkami organicznymi, zawierającymi większą liczbę grup wodorotlenowych, jak np. z gliceryną, erytrytem, mannitem, dulcytem, kwasem mlekowym, winowym i t. p. Kwasy zespolone kwasu borowego z alkoholami wielowartościowymi są znacznie silniejsze od samego kwasu borowego: ich stopień dysocjacji jest niemal milion razy większy ( $0,5 \cdot 10^{-4}$  do  $7,4 \cdot 10^{-4}$ ) od stopnia dysocjacji wolnego kwasu ortoborowego.

K. W nowszych czasach otrzymano sole *kwasu nadborowego*  $HBO_3$ , którego budowa wyraża się wzorem  $H-O-O-B=O$ . Sole te znalazły w technice zastosowanie praktyczne, jako środki silnie utleniające (mydła zawierają dodatek nadboranów).

Przez rozpuszczenie mieszaniny równoważnych ilości kwasu borowego i nadtlenku sodu w wodzie otrzymuje się »nadborks«, którego skład odpowiada wzorowi  $Na_2B_4O_8 \cdot 10H_2O$ , w postaci białej krystalicznej soli. Wskutek przekształcenia sól ta zamienia się na zwykły techniczny »nadborkan sodu« o składzie  $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ . Ten produkt techniczny, używany do bielenia wełny, bawełny, papieru i innych wytworów, zawiera około 10,4% aktywnego tlenu i jest równie energicznym środkiem utleniającym, jak woda utleniona (która powstaje z nad-

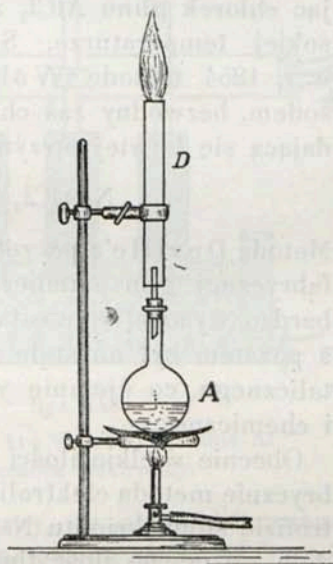
boranów w roztworze wodnym wskutek hydrolizy). Podczas gdy nadborany potasowców są w wodzie łatwo rozpuszczalne, nadborany wapniowców nie rozpuszczają się w wodzie. Wchodzi one w skład »proszków do zębów« i środków dezynfekcyjnych.

Wszystkie lotne związki boru barwią płomień na kolor zielony; reakcja ta jest tak czuła, że służy do wykrywania połączeń borowych. Zielone zabarwienie płomienia lotnemi związkami boru występuje bardzo efektywnie, jeśli nagrzewać do wrzenia w kolbie szklanej *A*, zaopatrzonej w długą rurę chłodnicową *D*, mieszaninę złożoną z 30 gr wody, 40 gr alkoholu, 30 gr boraksu oraz 80 gr stężonego kwasu siarkowego. W tych warunkach tworzy się lotny ester etylowy kwasu borowego  $B(OC_2H_5)_3$ , którego pary, zapalone u wylotu rury, dają piękny płomień zielony.

## 2. GLIN AL.

Analog boru — glin — najbardziej typowy przedstawiciel glinowców, należy do pierwiastków, odgrywających ważną rolę zarówno w przyrodzie, jak i w przemyśle. Związki jego należą do najbardziej rozpowszechnionych na kuli ziemskiej. Felspaty i miki są to glinokrzemiany, stanowiące zasadniczy składnik wszystkich niemal pierwotnych skał plutonicznych. Kaolin i glina, będące produktami wietrzenia owych skał, zalegają olbrzymie przestrzenie powierzchni ziemskiej i wchodzi w skład wszystkich gleb uprawnych. Dosyć rozpowszechnionym jest również bauksyt,  $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ , oraz kriolit,  $3NaF \cdot AlF_3$ . Związki glinu występujące w przyrodzie, znane były człowiekowi zdawnia. Jednak dopiero w r. 1754 odróżnił Marggraff glinę  $Al_2O_3$  od wapna  $CaO$ .

Glin metaliczny przypomina pod wieloma względami żelazo i w wielu przypadkach z powodzeniem je zastępuje, zwłaszcza



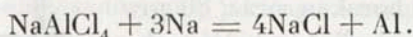
Rys. 147.

Barwienie płomienia pary alkoholowej, wywołane przez obecność kwasu borowego.



że jego związki są bardziej rozpowszechnione oraz łatwiej dostępne od związków żelaza. Otrzymywanie glinu metalicznego z jego połączeń naturalnych nasuwa jednak znaczne trudności i jest naogół bardzo kosztowne.

*A. Otrzymywanie glinu.* Humpry Davy próbował już w r. 1808, bez powodzenia jednak, otrzymać glin metaliczny zapomocą elektrolizy glinianu potasowego  $K_3AlO_3$ . Dopiero w r. 1828 udało się Wöhlerowi wyodrębnić wolny glin, redukując chlorek glinu  $AlCl_3$  zapomocą metalicznego potasu w wysokiej temperaturze. Saint Claire-Deville udoskonalił w r. 1854 metodę Wöhlera, zastępując potas metalicznym sodem, bezwodny zaś chlorek glinu — solą zespoloną  $NaAlCl_4$ , dającą się łatwiej otrzymywać w stanie czystym i bezwodnym:



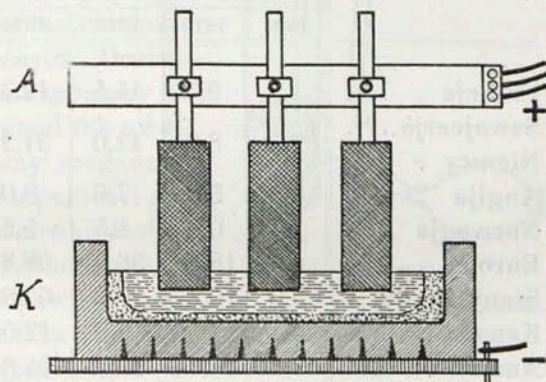
Metodą Deville'a poczęto, naprzód we Francji, wyrabiać w skali fabrycznej glin metaliczny, jednakże cena tego metalu była bardzo wysoka, wynosiła bowiem początkowo 1250 fr. za 1 kg, a poza to był on stale zanieczyszczony domieszką sodu metalicznego, co ujemnie wpływało na jego własności fizyczne i chemiczne.

Obecnie wielkie ilości glinu metalicznego otrzymują się fabrycznie metodą elektrolityczną Héroulta, polegającą na elektrolizie stopu kriolitu  $Na_3AlF_6$  z gliną  $Al_2O_3$ , do którego dodaje się pewną ilość fluorytu  $CaF_2$ , jako topnika. Mieszanina ta, zawierająca zazwyczaj 20 do 25%  $Al_2O_3$ , topi się w temperaturze 900 do 950°. Proces elektrolizy przebiega w piecach elektrycznych, których katoda (*K*) tworzy rodzaj wanny żelaznej, wyłożonej wewnątrz grubą warstwą sproszkowanego i ubitego węgla. Anodę zaś (*A*) stanowi szereg cylindrów węglowych, na których wydziela się tlen (rys. 148).

Potencjały rozkładowe związków, wchodzących w skład elektrolitu, są następujące: 2,8 wolt ( $Al_2O_3$ ), 4,0 wolt ( $AlF_3$ ) i 4,7 wolt ( $NaF$ ). Dlatego przy niewielkich gęstościach prądu wydziela się przede wszystkim glin i zbiera się na dnie pieca. Wydzielający się tlen łączy się z anodą węglową na CO. Zużycie węgla na anodzie wynosi około 600 g na 1 kg Al. Dodatek fluorku glinu obniża temperaturę topnienia do 850°, co pozwala zwiększyć zawartość glinki. Temperatura około 800° stanowi optimum przy otrzymywaniu glinu, gdyż przewyższa jego temperaturę top-

nienia o tyle, że metal utrzymuje się na dnie pieca w stanie płynnym. Potrzebną temperaturę kąpieli utrzymuje się przy pomocy ciepła prądu, pracując przy gęstości około 80 amp./dm.<sup>2</sup> Dodatek topnika poza obniżaniem temperatury kąpieli ma jeszcze na celu obniżenie jej gęstości o tyle, aby stopiony glin mógł opadać i utrzymywać się na dnie pieca.

Ten sposób otrzymywania glinu metalicznego jest dosyć kosztowny, wydajność jego wynosi bowiem zaledwie 30 g metalu na kilowatt-godzinę. Wskutek tego produkcja glinu mogła rozwinąć się na większą skalę tylko we Francji, Szwajcarii, Norwegii oraz Stanach Zjednoczonych, t.j. w tych państwach, które rozporządzają znacznymi zasobami tanich źródeł energii użytkowej pod postacią licznych spadków wodnych<sup>1)</sup>.



Rys. 148.

Piec Héroulta do otrzymywania Al  
zapomocą elektrolizy.

Główny materiał surowy, stosowany do elektrolitycznego otrzymywania glinu, stanowi uwodniona glinka  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  czyli  $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_4$ , zwana bauksytem. Jest to produkt wietrzenia niektórych naturalnych glinokrzemianów. Najobfitsze jego złoża występują we Francji oraz w Stanach Zjednoczonych. Produkcja bauksytu wynosiła przed wojną 300 000 tonn w Stanach Zjednoczonych, we Francji zaś 250 000 tonn.

Jak już poprzednio zaznaczyliśmy, glin jest jedynym metalem lekkim, którego produkcja techniczna rozwinęła się w ostatnich czasach na wielką skalę. Wzrost produkcji światowej glinu ilustrują następujące dane liczbowe:

⊗ <sup>1)</sup> W ostatnich latach powstała wielka wytwórnia glinu w pobliżu Dnieprowskiej stacji hydroelektrycznej w Związku S. S. R. Fabryka ta, obliczona na 40 000 tonn Al rocznie, czerpie energię elektryczną ze spadku wody, powstałego z urządzenia tamy na Dnieprze, zbudowanej w celu zatopienia »porohów« i uszlawnienia tej wielkiej rzeki. ⊗



w r. 1880 —	2 tonny	w r. 1910 —	34 000 tonn
„ 1890 —	175 „	„ 1913 —	72 000 „
„ 1900 —	7 750 „	„ 1917 —	151 000 „

TABLICA 82.

Produkcja glinu w niektórych krajach Europy i Ameryki  
w tysiącach tonn.

	R o k						
	1901	1910	1913	1920	1922	1924	1926
Francja . . .	1,5	9,5	14,5	12,3	12,0	18,5	20,5
Szwajcaria . .	{ 2,5	8,0	12,0	31,2	30,0	20,0	19,6
Niemcy . . .						18,7	29,5
Anglja . . .	0,5	5,0	7,6	8,0	5,0	12,0	7,2
Norwegja . .	—	0,9	1,5	5,6	4,9	22,0	21,5
Europa . . .	4,5	18,1	36,4	58,8	52,7	95,4	102,8
Stany Zjedn. .	3,0	16,1	20,9	62,6	33,6	68,3	89,3
Kanada . . .	—	3,5	5,9	12,0	10,0	8,0	17,9
Ameryka Półn.	3,0	19,6	26,8	74,6	43,6	76,3	107,2
Prod. światowa	7,5	37,7	63,2	133,4	96,3	171,7	210,0
Cena w \$ za 1000 kg	—	—	521,17	674,84	411,83	595,91	599,00

Jednocześnie ze wzrostem tej produkcji spadła również bardzo szybko i cena glinu, jak to wynika z następujących danych:

Ceny kilograma glinu w markach niemieckich:

Rok 1854 —	2 400 mk.	Rok 1890 —	25,10 mk.
„ 1857 —	240 „	„ 1891 —	9,80 „
„ 1878 —	105 „	„ 1902 —	2,00 „
„ 1884 —	82 „	„ 1909 —	1,40 „

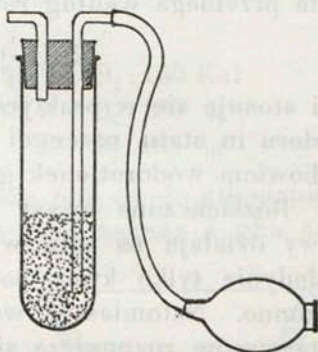
W latach 1857—1882 produkcja glinu ograniczyła się wyłącznie do Francji, która w tym czasie wytwarzała 27,2 tonn rocznie. W r. 1883 Stany Zjednoczone zaczęły wytwarzać niewielkie ilości glinu (0,04 t. rocznie), a w roku 1885 Niemcy (10 t.) i Anglja (1,0 t.). W r. 1890 rozpoczyna się produkcja szwajcarska (40,5 t. rocznie).

*B. Własności fizyczne i chemiczne.* Glin jest metalem lekkim o gęstości  $d = 2,70$ , koloru srebrzysto-białego, dosyć twardym, topiącym się w temperaturze  $658^{\circ}$ , a wrzącym w tempe-

raturze  $1800^{\circ}$ . Jest on bardzo dobrym przewodnikiem ciepła i elektryczności i dlatego używa się go między innymi do wyrobu przewodów elektrycznych. Na powietrzu utlenia się w temperaturze zwykłej bardzo szybko, lecz powstająca przytem warstwa tlenku przylega tak ściśle do reszty metalu, że chroni go od dalszego utleniania. To też w zbitych masach, a także w stanie płynnym glin jest dosyć odporny na działanie czynników atmosferycznych. Drobnosproszkowany natomiast, zapalony na powietrzu, spala się niemal tak gwałtownie jak sproszkowany magnez.

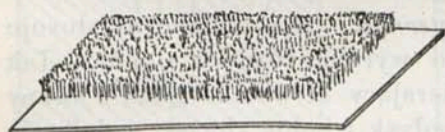
Chcąc się przekonać o palności glinu, wsypujemy do probówki drobnosproszkowany glin i przedmuchiemy przezeń silny strumień powietrza za pomocą gumowego mieszka (rys. 149). Gdy tylko wprowadzimy strumień powietrza, unoszący sproszkowany glin, do płomienia palnika bunsenowskiego, glin zapali się białym jasnym płomieniem.

W temperaturze zwykłej glin nie działa na wodę, w temperaturach wyższych natomiast rozkłada ją powoli. W zetknięciu z rtęcią rozkłada on wodę dosyć szybko już w zwykłej temperaturze. Wystarczy w tym celu np. natrzeć po-



Rys. 149.

Spalanie proszku glinu w strumieniu powietrza.



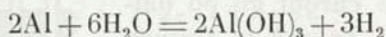
Rys. 150.

»Wegetacja« glinu, powstająca skutkiem utlenienia amalgamowanego glinu w powietrzu.

W zetknięciu z rtęcią rozkłada on wodę dosyć szybko już w zwykłej temperaturze. Wystarczy w tym celu np. natrzeć powierzchnię blaszki glinowej szmatką zwilżoną roztworem chłorku rtęciowego, by się ona pokryła t. zw. wegetacją glinową (rys. 150). Dzieje się tak dlatego, że w zetknięciu z glinem metalicznym chlorek rtęciowy redukuje się na rtęć metaliczną, która pokrywa cienką warstwą powierzchnię metalu. Glin rozpuszcza się w tej warstwie rtęci, tworząc amalgamat, który w zetknięciu z wilgotnym powietrzem utlenia się bardzo szybko na trójtlenek glinu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A że powstający w tych warunkach tlenek nie przylega do powierzchni, więc coraz to nowe ilości glinu przechodzą bezustannie do roztworu i wciąż się utleniają.

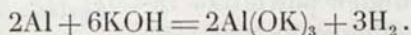


Ten proces utleniania glinu amalgamowanego przebiega jeszcze szybciej, jeśli go wykonywać w środowisku ciekłym, np. jeśli na sproszkowany glin nalać wody, w której rozpuszczono nieco chlorku rtęciowego. W tym przypadku reakcja ta przebiega według równania:



i stosuje się w praktyce laboratoryjnej do otrzymywania wodoru *in statu nascendi* w środowisku obojętnym, powstający bowiem wodorotlenek glinu wytrąca się z roztworu.

Rozcieńczone kwasy mineralne, np. kwas azotowy i siarkowy działają na glin w zwykłej temperaturze bardzo słabo. Jedynie tylko kwas solny działa nań energicznie nawet na zimno. Natomiast w wodnych roztworach wodorotlenków potasowców rozpuszcza się on bardzo energicznie, przechodząc do roztworu w postaci glinianów i wydzielając wodór według równania:



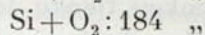
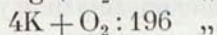
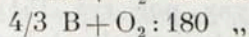
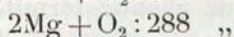
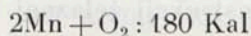
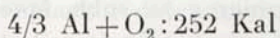
Reakcję tę stosuje się w laboratoriach do otrzymywania wodoru *in statu nascendi* w środowisku alkalicznym, w technice zaś stosuje się ona na wielką skalę do otrzymywania wodoru, służącego do napełniania balonów.

Wodne roztwory wielu soli atakują również dosyć energicznie glin metaliczny, tak np. rozpuszcza się on dosyć szybko w kwaśnych roztworach chlorku sodu oraz w kwaśnych roztworach innych chlorków.

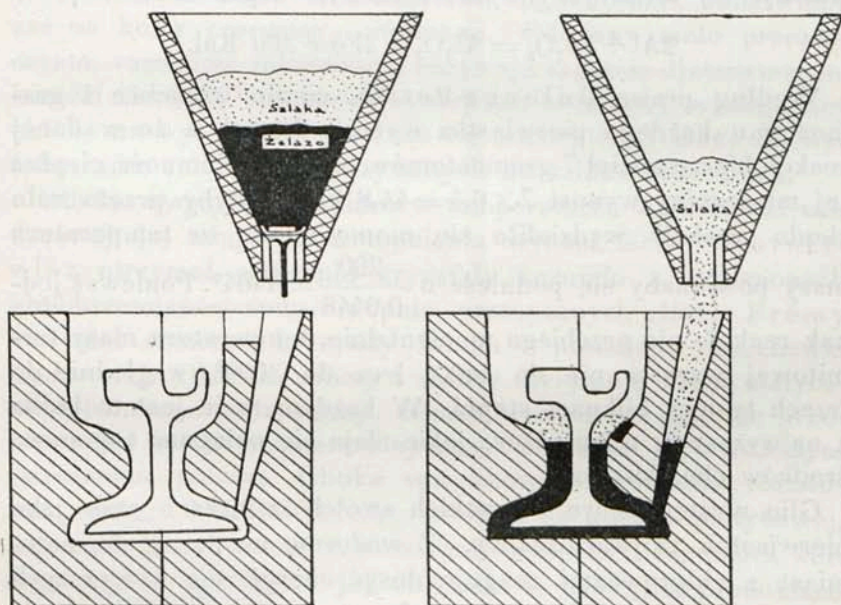
*C. Zastosowania. Aluminotermja.* Glin metaliczny stosuje się w technice przeważnie do wyrobu różnych stopów. Tak np. stop jego z miedzią, zawierający 11 do 12% glinu i zwany bronzem glinowym, posiada połysk i kolor złocisty i daje się odlewać; odlewy jego, bardzo twarde, ciągliwe oraz elastyczne są używane do wyrobu monety zdawkowej. Inny stop, zawierający 2% Cu, 2% Mg oraz 96% Al, zwie się duraluminium i stosowany bywa przeważnie w konstrukcjach samolotów i samochodów. Dodatek glinu w ilości około 0,1% do stali zlewnej, zwiększa jej płynność oraz zapobiega tworzeniu się pęcherzyków po odlaniu, dzięki czemu odlewy stają się bardziej jednolite.

Wielkie ilości glinu rozproszkowanego stosuje się w technice do wykonywania procesów redukcji w wysokich tempe-

raturach, a także do miejscowego ogrzewania do wysokich temperatur. Te zastosowania glinu polegają na jego wielkiem powinowactwie do tlenu, dzięki któremu podczas utleniania glinu powstają bardzo duże ilości ciepła. Załączona tablica podaje ciepła utleniania różnych pierwiastków, przerachowane na 1 gramocząsteczkę użytego tlenu:



Jak wynika z tych danych, największe jest ciepło utleniania magnezu, a następnie — glinu; dlatego też magnez i glin są



Rys. 151. Aluminotermja.

silnymi środkami redukcyjnymi. Tę własność glinu wyzyskał H. Goldschmidt z Essen do otrzymywania chromu i manganu z ich tlenków. Metoda Goldschmidta, zwana *aluminotermją*, polega na tem, że mieszaninę wymienionych tlenków z odpowiednią ilością sproszkowanego glinu, umieszczoną w tyglach ogniotrwałych, zapala się zapomocą zapalów, zrobionych z mieszaniny sproszkowanego glinu z chloranami lub



azotanami, w które wetknięto wstęgę magnezową. Zapalniki te, spalając się, wytwarzają bardzo wysoką temperaturę lokalną, wystarczającą do zapalenia całej mieszaniny.

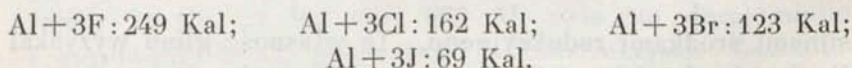
Goldschmidt wyrabia masę, zwaną termitem, która składa się z mieszaniny glinu z trójtlenkiem żelaza  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i służy do spawania konstrukcyj żelaznych. Jeśli obłożyć termitem części konstrukcji żelaznej, które pragniemy ze sobą spoić, (np. dwie szyny, por. rys. 151) a następnie zapalić termit, to podczas redukcji tlenku żelaza na metaliczne żelazo wydziela się tak wielka ilość ciepła, że temperatura masy podnosi się, i nie tylko ulega stopieniu wydzielające się żelazo, ale nadto ogrzane w ten sposób części konstrukcji spajają się ze sobą. Reakcji tej towarzyszy wydzielanie się dużych ilości ciepła:



Według prawa Dulonga-Petita, ciepło właściwe 1 gramoatomu każdego pierwiastka wynosi 6,4 kal, a że w danej reakcji bierze udział 7 gramoatomów, zatem pojemność cieplna tej mieszaniny wynosi  $7 \times 6,4 = 44,8$  kal. Gdyby przeto całe ciepło reakcji wydzielilo się momentalnie, to temperatura masy powinna się podnieść o  $\frac{200}{0,0448} = 4464^\circ$ . Ponieważ jed-

nak reakcja nie przebiega momentalnie, temperatura masy termitowej wzrasta nie do  $4400^\circ$  lecz do  $3000^\circ$ , względnie do trzech tysięcy kilkuset stopni. W każdym razie jest to jedna z najwyższych temperatur, jakie dają się osiągnąć za pomocą środków chemicznych.

Glin występuje we wszystkich swoich związkach stale jako pierwiastek trójwartościowy. Z wodorem nie łączy się, natomiast z chlorowcami reaguje dosyć energicznie w wyższych temperaturach, tworząc połączenia typu  $\text{AlX}_3$ , których ciepło powstawania jest naogół bardzo duże, np.:



*D. Tlenek glinu,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .* Glin łączy się bardzo energicznie z tlenem, tworząc tlenek, zwany gliną, którego skład elementarny odpowiada wzorowi  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . W laboratorium tlenek ten otrzymuje się zazwyczaj przez prażenie wodorotlenku  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Otrzymany przaz słabe prażenie, tlenek glinu roz-

puszcza się z łatwością w kwasach, natomiast otrzymany za pomocą długotrwałego silnego prażenia, nie rozpuszcza się zupełnie, podobnie jak jego odmiany krystaliczne naturalne, występujące w przyrodzie.

Z tych naturalnych odmian najważniejszą jest *korund*, występujący w granitach, gnejsach, łupkach mikowych, a także w wapieniach i dolomitach. Korund jest niemal tak twardy, jak diament (twardość 9), krystalizuje w postaciach romboedrycznych, jest odporny na działanie kwasów, a woda działa nań dopiero w temperaturze  $230^{\circ}$ , tworząc wodzian  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Kryształy korundu są zazwyczaj pięknie zabarwione śladami tlenków chromu, kobaltu i żelaza. Kryształy przezroczyste, zabarwione na kolor niebieski, zwą się szafirami, zabarwione zaś na kolor czerwony — rubinami. Odmiany mało przezroczyste, rozmaicie zabarwione, nazywają szpatem djamentowym, korund ziarnisty zaś barwy szarej lub brunatnej, występujący obficie na wyspie Naksos, zwie się szmerglem i służy do wyrobu tarcz szlifierskich, używanych do szlifowania metali.

Glinka stapia się dopiero w temperaturze dmuchawki wodorowej, jej temperatura topnienia wynosi  $2050^{\circ}$ . Morozewicz otrzymał sztucznie kryształy korundu z roztopionych glinokrzemianów sodu i wapnia, przesyconych glinką. Frémy otrzymał sztuczne kryształy rubinu w płomieniu dmuchawki wodorowej. Obecnie rubiny i szafiry otrzymuje się syntetycznie zapomocą aluminotermji. Glinka krystaliczna daje się przeprowadzić w stan rozpuszczalny przez stopienie jej z kwaśnym siarczanem potasu. Glinka sproszkowana, zwilżona roztworem azotanu kobaltu  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ , prażona na blaszce platynowej, daje charakterystyczne zabarwienie niebieskie, zapomocą którego można wykrywać jej obecność w badanych produktach (błękit Thénarda).

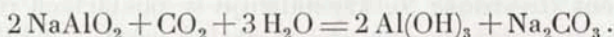
⊗ *E. Techniczne otrzymywanie tlenku glinu.* Czysty tlenek glinu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , stanowiący produkt wyjściowy do otrzymywania glinu zapomocą elektrolizy (por. str. 450), uzyskuje się z wodorotlenku glinu, znajdującego się w przyrodzie i zwanego bauksytem:  $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_3$ . Naturalny bauksyt zawiera od 50% do 70% tlenku glinu, któremu towarzyszą tlenek żelaza, krzemionka i inne domieszki. Przeróbka bauksytu na tlenek glinu odbywa się dwiema metodami: a) »pirogenetycznym« sposobem Le Chateliera i b) »mokrym« sposobem Bayera. ⊗



⊗ Sposób pirogenetyczny polega na tem, że suchy bauksyt praży się z sodą. W reakcji tej powstaje glinian sodu:



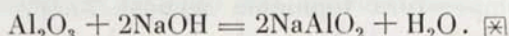
który wylugowuje się wodą. Do otrzymanego w ten sposób roztworu glinianu wprowadza się dwutlenek węgla i strąca wodorotlenek glinu:



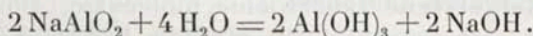
W reakcji tej regeneruje się soda, która powraca do fabrykacji glinianu. Otrzymany zaś wodorotlenek glinu praży się i przerabia na czysty tlenek glinu:



⊗ Metoda mokra Baeyera znajduje w ostatnich czasach szersze zastosowanie i wypiera poprzedni sposób. Polega ona na tem, że sproszkowany bauksyt ogrzewa się w autoklawach z mocnym roztworem wodorotlenku sodu do 170°. W reakcji tej powstaje bezpośrednio metaglinian sodowy:



⊗ Powstały metaglinian sodowy ulega hydrolizie wskutek rozcieńczania roztworu wodą. Wodorotlenek glinu, powstający wskutek hydrolizy, pozostaje jednak w roztworze koloidalnym. Przed dodanie gotowego wodorotlenku glinu wywołuje się koagulację wodorotlenku, podczas gdy pozostały ług stęży się i powraca do fabrykacji. Reakcja hydrolizy wyraża się więc prostym równaniem:



Tlenek glinu otrzymuje się, podobnie jak w sposobie poprzednim, przez prażenie wodorotlenku. ⊗

⊗ *F. Węglik glinu*,  $\text{Al}_4\text{C}_3$  otrzymuje się w piecu elektrycznym przez prażenie tlenku glinu z węglem. Węglik ten różni się od innych węglików (np. węglika wapnia, opisanego na str. 207), tem, że nie jest on pochodną acetylenu, lecz wywodzi się z metanu. Podczas działania wody na węglik glinu powstaje bowiem metan:

