

### Związki metalów z haloidami.

---

46. Ciała haloidowe, mianowicie chlor, łączą się bezpośrednio z metalami, rzadko kiedy potrzebując współdziałania ciepła. Niektóre metale (K. Sn. Cu. Bi.) sproszkowane albo w cienkich blaszkach, łączą się z chlorem z fenomenami ognia w temperaturze zwykłej; inne, np. Na. Zn. Fe. Mn. w wyższej; наконец Ag. Au. Co. Ni. Pb., w żadnym stopniu ciepła nie okazują fenomenu kombustyi.

47. W temp. zwyczajnej chlorki są ciekłe (chlorek cyny i tytanu), albo łatwo topliwe (chlorek ołowiu srebra i t. d.); najczęściej w słabym cieple lotne (chlorek aluminium, cyny, merkuryusza, tytanu i t. d.). Mało jest chlorków nierozpuszczalnych, np. chlorek srebra, chlorki niższe merkuryusza, złota, platyny, miedzi; inne łatwo rozpuszczają się w wodzie i z roztworów krystalizują w stanie bezwodnym (chlorek potassium i sodium), albo zatrzymują wodę krystalizacyi (chlorek magnezium, aluminium, calcium i t. d.); którą działaniem ciepła łatwo oddać. Jednak niektóre chlorki parowane do suchości, wywięzują kw. solny i przechodzą w kwasorodki (chlorek aluminium, magnezium, calcium, cyny, chromu i t. d.). Podobnej zmianie ulegają chlorki niektórych metalów, przy rozpuszczaniu się w większej ilości wody; z chlorku np. tytanu, woda

osadza kwas tytanny, a w roztworze zatrzymuje część chlorku razem z kw. solnym, który się w tém działaniu tworzy. Niekiedy rozkład następuje w ten sposób, że opada chlorek z kwasorodkiem połączony (oxichlorek); w rozcieku zostaje część chlorku z nadmiarem kw. solnego (chlorek bizmutu).

45. Zwycie otrzymują chlorki:

1<sup>o</sup>. bezpośredniem działaniem chloru na metale, —

2<sup>o</sup>. Działaniem kw. solnego na metale lub ich kwasorodki.

Niekiedy używa się destylacyi siarczanów z solą kuchenną, albo metalu z chlorkiem merkuryuszu.

Wyrabiając chlorki bezpośredniem działaniem chloru, można użyć aparatu, w jakim otrzymują chlorki fosforu (O metaloidach Tab. VII fig. 94), albo rurek porcelanowych lub szklanych, w których metale ogrzewają się do właściwego stopnia ciepła, gdy nad niemi strumień chloru przechodzi. — W wielu razach, piecyk używany do analizy organicznej (O metaloid. Tab. II fig 21), wydaje ciepło dostateczne.

Na mniejsze ilości używa się rurki, mającej kulkę wydętą (fig 2), do której metal włożony, może być zewnętrznie lampką spirytusową ogrzany. Jeżeli chlorek jest lotny, można go zebrać w odbieralniku (B) dodanym do końca rurki zagiętego, albo w drugiej kulce wydętej w pewnej odległości od pierwszej. W takich samych urządzeniach można otrzymać chlorki niektórych metalów, ogrzewając je w suchym kw. solnym, którego chlor łączy się z metalem a gaz wodorowy uwalnia. ( $\text{ClH} + \text{Fe} = \text{ClFe} + \text{H}$ ).

Podobnie działa kw. solny ciekły, na metale wodę



rozkładające; na inne takiego wpływu nie wywiera, gdy powietrze niema przystępu. Lecz jeżeli do kw. solnego dodano kw. saletrzanego, utworzona przez to woda królewska rozpuszcza największą część metalów i zamienia je na chlorki. Tym sposobem wyrabiają chlorki złota, platyny i t. d.

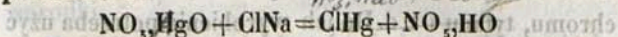
46. Środkami wyżej podanemi, nie można otrzymać w stanie bezwodnym chlorków, które w zetknięciu z wodą przy działaniu ciepła rozkładają się, na kwas solny i kwasorodki np. chlorki ziem, chlorek chromu, tytanu i t. d. Do ich wyrobienia potrzeba użyć połączonego działania chloru i węgla, na kwasorodki do wysokiego stopnia ogrzane. W tym celu kwasorodek z równą ilością sadzy utarty i oliwą na ciasto zarobiony, urabia się w małe galki, które po wypaleniu w tyglu glinianym, wydają bryłki dziurkowate, z doskonałej mieszaniny kwasorodku i węgla złożone.

Bryłki te umieszcza się w rurce porcelanowej przez piec przechodzącej, której jeden koniec łączy się z apparatusem dostarczającym suchego chloru, drugi wchodzi do odbieralnika dobrze oziębionego. Chcąc otrzymać większe ilości chlorku, używa się aparatu opisanego przy chlorku krzemiennym (o metaloidach kar. 418 fig. 106).

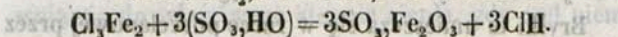
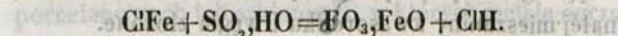
Jeżeli nie potrzeba zbyt wysokiej temperatury, zamiast rur porcelanowych mogą służyć rurki szklane, które dostatecznie ogrzewa piecyk, używany do analizy organicznej.

47. Najsilniejsze powinowactwo do chloru okazują metale alkaliów i ziem alkalicznych; ich kwasorodki stykając się z chlorem w T. zw. w obecności wody, wydają chlorki, obok tego sól kwasorodową (podchlo-

ron albo chloran). (O metaloidach k. 362). W atmosferze chloru ogrzane do czerwoności, zamieniają się na chlorki z wywiązaniem kwasorodu, ponieważ kwasy kwasorodne chloru w wyższych T. ostać się nie mogą. Objętość kwasorodu uwolnionego jest połową objętości chloru, który do związku wchodzi. Nakoniec chlorki nierozpuszczalne np. merkuryusza, srebra, ołowiu, tworzą się przez rozkład podwójny, mieszając sole ich kwasorodne z kw. solnym, albo chlorkami rozpuszczalnymi.



47. Chlorki, podobnie jak związki metalów z siarką, w składzie swoim odpowiadają kwasorodkom tak, że przy rozkładzie działaniem kwasów w obecności wody, tworzy się sól kwasorodowa i kw. solny, bez nadmiaru chloru albo wodoru.



Związki odpowiednie kwasorodkom, nazywamy *chlorkami*; odpowiednie kwasorodnikom, *chlornikami*.

48. Sposoby podane do otrzymywania chlorków, służą także dla związków bromu i jodu.

Związki tych haloidów z metalami, są równokształtne i nadzwyczaj wiele zbliżone; lecz można je odróżnić następującymi własnościami.

Chlorki ogrzane z kw. siarczanym, wywiązują kwas solny; z kw. siarczanym i superoxydem manganu wydają chlor, łatwy do odróżnienia po zapachu i własnościach fizycznych. Bromki wydają z nim bromek wodoru (kw. bromowodorowy); zawsze jednak uwalnia się część bromu, który gazowi nadaje kolor brunatny.



Dodając do powyższej mieszaniny braunsteinu, wywiezuje się brom.

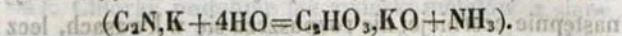
Roztwory jodków, za dodaniem kw. siarczanego osadzają wiele jodu; jeżeli zaś mieszaninę ogrzano, wywiezuje się para koloru fioletowego. Ta reakcja ztąd pochodzi, że gaz jodowodorowy łatwo się rozkłada z kw. siarczanym, wydaje wodę, jod i kw. siarkowy (obacz o metaloidach k. 189).

Saletran srebra, w roztworach chlorków strąca osad biały, który przez kłócenie rozcieku łatwo się zbiera w kłaczkę, w świetle prędko przybiera kolor fioletowy, następnie czernieje; nie rozpuszcza się w kwasach, lecz bardzo łatwo w amoniaku. — Bromek srebra, świeżo strącony jest biały, nieco żółtawy, rozpuszcza się w amoniaku, lecz mniej łatwo niż chlorek srebra; w świetle także ciemnieje, lecz bezpośrednio nabywa koloru brunatnego, gdy chlorek srebra naprzód staje się fioletowym.

Jodki podobnie zachowują się względem soli srebra; lecz najmniejsza ich ilość łatwo się wykrywa w roztworze zapomocą klajstru, który z jodem uwolnionym błękitnieje.

Chcąc otrzymać tę reakcję, potrzeba część roztworu w rurce szklanej pomieszać z krochmalem, w wodzie wrzącej rozpuszczonym, albo ze zwykłym klajstrem; następnie dodać kilka kropli wody chlorowej. Mieszanina przybiera natychmiast kolor błękitny. W doświadczeniu tém unika się nadmiaru chloru; on bowiem niszczy kolor związku, tworzy chlorek jodu, który wydaje z wodą kw. solny i jodny.

49. **Cyanki** metalów alkalicznych i ziem alkalicznych, są rozpuszczalne w wodzie; ich roztwory wydają zapach kw. pruskiego, okazują działanie alkaliczne. Zupełnie suche, wytrzymują najwyższą temperaturę bez rozkładu, cyanki zaś innych metalów rozkładają się, zostawiając metal albo węglík metalu. Cyanki rozpuszczalne, z kwasami nawet najslabszemi, wywiewają kw. pruski. W wodzie rozpuszczone, z solami pierwszemi żelaza wydają osad biały, który w powietrzu błękitnieje. W przedłużoném gotowaniu rozkładają się; wywiewają amoniak, zostawiając mrówkę alkaliczną.



Cyanki okazują wiele skłonności do tworzenia związków podwójnych, o których obszerniej podamy wiadomości przy związkach żelaza.

**Fluorki**, z kw. siarczanym stężonym wywiewają kw. fluoryczny, odznaczający się własnością nagryzania szkła. Pomieszane z krzemionką i kw. siarczanym, wydają fluorek krzemna, który w zetknięciu z wodą oddziela część krzemionki, w postaci galaretowej. (o metalojdach K. 420).

### Powrót metalów ze związków.

50. **Kwasorodki**, siarki i chlorki metaliczne, należą do najważniejszych związków i mają liczne zastosowania. Rudy z których wytapiają metale, są zwykle związanymi kwasorodowemi lub siarkowemi. Chlorki są rzadkie i w małej ilości; tylko chlorek sodium, tworzy w wielu krajach obszerne pokłady.



Oddzielenie z tych związków metalu w stanie pierwiastkowym, nazywamy w ogóle *redukcyą*, która należy do ważnych processów metalurgicznych.

Mało jest związków któreby się dobrowolnie rozkładały, samém działaniem wyższej temper. Tu należą: kwasorodki merkuryusza, złota, srebra, platyny, irydium i t. d. Największa część nie zmienia się tą drogą, bez współdziałania ciał redukujących, to jest takich, które uwalniają metal, zabierając pierwiastek z nim połączony.

51. Kwasorodki zwykle redukują się za pomocą węgla lub wodoru; oprócz tego są jeszcze inne szczegółowe sposoby.

Redukcyja kwasorodków za pomocą węgla, wymaga wysokich stopni ciepła, stosownie do natury kwasorodku. Glejta ( $\text{PbO}$ ) wydaje ołów w początku zarzenia; manganek, chrom, tytan i t. d. potrzebują najwyższej białości.

Redukcyja wykonywa się w tyglach z gliny ogniotrwałej. Metale lotne, np. cynk, kadmiem, redukują w rurach porcelanowych lub glinianych. Do wyrobień potassium i sodium, służą naczynia z żelaza kutego.

Do wydania temperatury jakiej te redukcye wymagają, służą piece ciągowe albo miechowe.

*Piece ciągowe* (fourneau à vent, Windofen), zamykają przestrzeń *A*, wielkości odpowiedniej, okrągłą lub czworokątną, otoczoną murem z cegły ogniotrwałej albo piaskowca kwarcowego. Przestrzeń ta, u dołu opatrzona rosztem *m*, ze sztab żelaznych złożonym, w górze zamyka się pokrywą ruchomą, z cegieł ognio-

trwałych, ujętych w ramę żelazną; przez szyję B łączy się z wysokim kominem C, który wewnątrz pieca wprowadza silny ciąg powietrza. Szybrem S, zamykającym otwór komina, można ruch powietrza, a tém samém temperaturę w piecu regulować.

W przestrzeni A tygiel stawia się na *podkładkach* (fromage), ponieważ przy samym roszcie temperatura jest niższa, niż w pewnej wysokości, z powodu przypływu powietrza zimnego. Małe tygielki przytwierdza się do podkładki gliną ogniotrwałą; za podkładkę służyć może tygiel dnem do góry obrócony.

Piec *Sefströma* dogodny w laboratoriach (fig. 4), powstaje z dwóch cylindrów, z mocnej blachy żelaznej szczelnie spojonych; zewnętrzny ma 20", wewnętrzny 14" średnicy. Przestrzeń C między nimi zawarta, służy za zbiornik dla powietrza wciskanego przez miech, którego rura wchodzi do pochwy d, u dołu cylindra zewnętrznego dodanej. Cylinder wewnętrzny, warstwą gliny ogniotrwałej 2 cale grubą wyłożony, na obwodzie swoim ma 8 otworów półcalowych b, b, któremi powietrze ze zbiornika C do szachtu wpływa, w dolnej połowie wysokości tygla. W piecu tym, stopień ciepła zależy od ilości wciskanego powietrza; może być do tego stopnia podniesiony, że tygle heskie i grafitowe mięknieją. Surowiec łatwo się topi, nawet otrzymywano w nim guziki żelaza kowalnego,  $\frac{1}{4}$  funta i więcej wążące.

Można mieć małym kosztem piecyk przenośny, z dwóch tyglów grafitowych stosownej wielkości (fig. 5) ABcd i ABgg złożony. Dolny ma dno przebite trzema otworami rr; stoi na podstawie glinianej, która two-



rzy przestrzeń R, obejmującą powietrze rurą b z miecha wciskane.

Tygiel górny służy za pokrywę; otworem o ładują węgle; nim także powietrze wypływa. W piecu tym można topić próby żelaza.

51. Tygiel naładowany kwasorodkiem, pomieszanym z węglem albo z materią wydać go mogącą (oliwa, żywica i t. d.) i z właściwym roztopem: zamyka się pokrywką albo drugim tygłem przewróconym; po zalutowaniu gliną ogniotrwałą, przytwierdza się do podkładek i zwolna ogrzewa, do właściwego stopnia żarzenia. Czas do redukcji potrzebny, zależy od natury kwasorodków i metalu. Niektóre metale łatwo się redukują i wydają guzik dobrze stopiony. Inne np. mangan, żelazo, kobalt, nikiel, potrzebują najwyższych stopni ciepła do stopienia: nakoniec chrom, tytan, wolfram, molibden, w najwyższej T. są nietopliwe; wydają masy mniej więcej spieczone.

W wielu razach używają tyglów wypełnionych węglem (*creuset brasqué*) (fig. 6.) Są to zwyczajne tygle ogniotrwałe, w których mocno ubijają tłuczkiem drewnianym, proszek węgla tyle zwilgocony, że tworzy masę dosyć urabialną. Objętość proszku wiele się zmniejsza przez ubijanie; wkładając nową ilość dla wypełnienia tygla, potrzeba warstwę poprzednio ubitą, na powierzchni nożem zeszkrobać i narysować. Bez tej ostrożności, warstwy nie ściśle zjednoczone rozdzielają się w ogrzaniu i pozwalają materii stopionej w przedziały przenikać. W środku wypełnienia, wyrzyna się wydrążenie *ab*, w które grubym prętem szklanym ubija się kwasorodek bez dodatku

węgla z roztopem pomieszany; nakoniec pokryty ścisłą warstwą proszku węgla *w*, po zamknięciu tygla poddaje się redukcji zwykłą drogą, w właściwej temperaturze.

52. Sposoby powyższe, zwykle do redukcji używane, mają wprawdzie niedogodność że wydają metal nieczysty z węglem połączony; lecz można temu zapobiedz, używając tyle tylko węgla, ile potrzeba do zabrania kwasorodu (na 100 cz. kwasorodu 75 węgla), albo nawet mniej; część bowiem kwasorodku niezredukowana, ochroni metal od połączenia z węglem. Na koniec metal surowy można oczyścić, przez powtórne z kwasorodkiem przetopienie.

53. Kwasorodki, których metale mają powinowactwo do kwasorodu, mniejsze niż cynk, można redukować działaniem wodoru w wysokiej *T*. Sposobu tego często używają, ponieważ żaden metal, wyjąwszy może miedź, nie tworzy związków z wodorem.

Doświadczenie wykonywa się w aparacie (fig. 7) złożonym z rurki szklanej *a*, w środku w kulkę wydętą, połączonej z aparatem *b*, wywiązującym wodor, przez rurkę z chlorkiem calcium osuszony. Kwasorodek metaliczny w kulce umieszczony, ogrzewa się lampką do czerwoności, po usunięciu powietrza z całego aparatu. Wkrótce okazuje się para wody, a gdy przestaje uchodzić, redukcya została wykonaną. Wszelako, potrzeba wodor ciągle przepuszczać, dopóki aparat nie ostygnie; ponieważ niektóre metale w tym stanie rozdrobnienia, przed zupełnem ostygnięciem dobrowolnie zapalają się w powietrzu (kobalt żelazo) i na kwasorodki zamieniają. Jeżeli do redukcji potrze-