

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, połączoną 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-

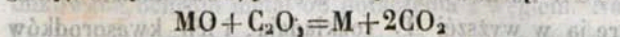
ba tak wysokiej temperatury, że jej szkło wytrzymać nie może, używają rurek porcelanowych, ogrzewanych węglami, w piecu właściwej budowy (fig. 8). Mając do redukcji małą ilość kwasorodku, umieszcza się go w łódce porcelanowej (fig. 9). Większe masy można wprost w rurce umieścić i na wysoką T. wystawić.

Dla poznania chwili, w której redukcya jest dokonana, koniec rury obwiązuje się rurką kauczukową, stożkową, zakończoną kawałkiem rurki szklanej.

54. Zachowanie się względem wody metalów, które ją w wyższej T. rozkładają, i ich kwasorodków względem wodoru, przedstawia niejaką sprzeczność w nauce powinowactwa. Żelazo, jak wiadomo, w temperaturze czerwoności uwalnia wodor z pary wodnej a tym samym okazuje większe niż on powinowactwo do kwasorodu. Kwasorodnik żelaza w atmosferze wodoru ogrzany, wydaje wodę, zostawia żelazo metaliczne; w tym działaniu widocznie kwasoród ma więcej powinowactwa do wodoru. Tezbożenia tłumaczy nauka *Bertholleta*, objaśniając wpływ masy ciał w wzajemnym ich na siebie działaniu; to jest, że wypadek rozkładu zależy nie tylko od samego powinowactwa, ale i od ilości będących w obrębie działania. Jeżeli np. dwa ciała są w zetknięciu z trzecim, do którego mają powinowactwo niewiele różniące się natężeniem, wtenczas to ciało, którego większa ilość jest w obrębie działania, pokona drugie i ze związku je oddali. Gdy para wody przechodzi nad żelazem rozpalonym, można przyjąć że metal jest w ilości przemagającej względem wodoru; ponieważ gaz ten, w miarę jak się wywiązuje, zostaje uniesionym przez parę wody; żelazo

więc zostaje ukwasorodnioném. Przeciwnie, gdy kwasorodnik żelaza jest ogrzany w wodorze, każda cząstka kwasorodniku żelaza znajduje się wśród wielu cząstek wodoru, który przez to masą przemaga i przywłaszcza sobie cząstki kwasorodu.

Największa część metalów, które można węglem i wodorem redukować, otrzymują także przez wypalenie szczawianów, bez przystępu powietrza. Kwas szczawowy kosztem kwasorodku zamienia się na kw. węglany, który uchodzi, pozostawiając metal w proszku.



55. Redukcyja siarków metalicznych jest mniej łatwą. Tylko złoto dobrowolnie opuszcza siarkę w wyższej T. Związki wyższe innych metalów, w mocnym ogniu oddają część siarki, która się ulotnia; zawsze jednak całkowicie stracić jej nie mogą. Węgiel także siarków nie rozkłada. Wodor bardzo małej liczbie (siarek srebra i bizmutu) zabiera siarkę w temp. żarzenia; inne tylko część jej ustępują, albo wcale się nie zmieniają.

Niektóre siarki (srebra, ołowiu, bizmutu, merkuryszu i t. d.) redukują się przez topienie z żelazem, które zabiera siarkę a metal oddziela.

Alkalie i węglany alkaliczne, przy pomocy wysokiej T. rozkładają siarki wielu metalów. Topiąc np. siarek ołowiu z węglanem sody, w tyglu bez przystępu powietrza, oddziela się około 0,53 ołowiu metalicznego; żużel zawiera kwas siarczany, zatrzymuje część siarku ołowiu połączonego z siarkiem sodium utworzonym. $7\text{SPb} + 4\text{NaO} = \text{SO}_3, \text{NaO} + 3\text{SNa} + 3\text{SPb} + 4\text{Pb}$.

Rozkład widocznie jest niezupełny, lecz działanie stosownej ilości ciał ukwasorodniających, może go dalej posunąć. Ogrzewając siarek ołowiu z węglanem sody w tyglu otwartym, otrzymuje się 0,63 ołowiu; jeżeli zaś działanie odbywa się w naczyniu szerokiem płaskiem: trzymając czas niejaki w przystępie powietrza materyą stopioną, można otrzymać 0,75, a nawet 0,80 metalu. To okazuje, że działanie powietrza ułatwia oddzielenie się ołowiu; ponieważ tworzy się kwasorodek ołowiu, który działa na siarek wtenczas nawet, gdy jest razem z siarkami alkalicznymi.

Najczęściej otrzymują metale z siarków, prażąc je ile można najzupełniej; następnie kwasorodki w tém działaniu utworzone, redukuje się środkami wyżej podanemi.

56. Bardzo mała liczba chlorków (złota, platyny, palladium i t. d.), dobrowolnie traci chlor w wyższej temperaturze; wszystkie inne nie redukują się w najwyższym ogniu, nawet przy pomocy węgla. Wtenczas tylko, gdy węgiel zawiera nieco wodoru, chlorki metalów mających słabe powinowactwo do kwasorodu, w początku działania ciepła wydają metal, z wywiązaniem kw. solnego. Rozkład może być zupełny, jeżeli nad mieszaniną węgla i chlorku do czerwoności ogrzaną przechodzi para wody; ponieważ tworzy się kw. węglany, niedokwas węgla tudzież kw. solny. Tym sposobem nie mogą być rozłożone chlorki metalów, mających silne powinowactwo do kwasorodu, np. chlorek potassium, sodium i t. d.

Przez żarzenie z kwasami, które w najmocniejszym ogniu nie opuszczają kwasorodu, np. kw. fosforyczny

krzemienisty, boryczny i t. d., chlorki nie doznają zmiany, jeżeli woda nie jest obecną; lecz się rozkładają przy współdziałaniu pary wodnej; ponieważ metal ukwasorodnia się kosztem wody, z powodu obecności kwasu, chlor zaś uchodzi w związku z wodorem. Tak np. mieszanina soli kuchennój i krzemionki mocno rozżarzoną, daje krzemian sody i kw. solny, gdy nad nią para przechodzi.

57. Niektóre chlorki bezwodne polykają suchy amoniak, i w tym stanie wystawione na działanie wyższej temp. w atmosferze amoniaku, wydają salmiak i metal. Tego sposobu użył *Rose*, do otrzymania tytanu metalicznego; później zastosowano go do wyrobienia innych metalów.

Chlorki bezwodne łatwo się redukują działaniem potassium i sodium, które przewyższają wszystkie metale powinowactwem do ciał haloidowych. Tą drogą można otrzymać metale, których kwasorodki nie dają się zredukować zwykłemi sposobami, np. aluminium, glucynium, magnezium, torium i t. d. Pierwszy *Wöhler* użył jég do oddzielenia aluminium. Redukcyę magnezium wykonywa się w rurce szklannój. Chlorki aluminium, glucynium, uranu, w czasie reakcyi wywierają nadzwyczaj wysokie ciepło i wymagają użycia naczyń platynowych lub porcelanowych. Niekiedy używa się rurek żelaznych. Postępowanie jest następujące. Na dnie naczynia umieszcza się kilka kawałków potassium, od nafty oczyszczonych; na niem chlorek metaliczny bezwodny. Po umocowaniu pokrywki, tygiel ogrzewa się stopniowo lampką spirytusową. W chwili redukcji, następuje głośny szmer wewnątrz naczynia

i ściany jego silnie się żarzą. Z masy stopionej woda zimna rozpuszcza chlorek potassium; zostawia metal ze związku wyłączony.

Podobnym sposobem otrzymują metale z fluorków podwójnych; np. zyrkonium, z fluorku podwójnego zyrkonium i potassium.

Z chlorków niektórych metalów np. srebra, meryuszu, miedzi i t. d. można metal oddzielić, prowadząc nad nimi strumień gazu wodorowego, w wyższej temperaturze. Lecz tą drogą nie rozkładają się chlorki, których metale mają silne powinowactwo do chloru i kwasorodu.

58. Najsilniejszy środek redukcyjny posiadamy w stosie *Volty*; żaden bowiem związek nie opiera się jego działaniu, jeżeli strumień elektryczny jest dostatecznie mocny. Za pomocą tego potężnego działacza, *Davy* rozłożył potaż, sodę i inne ziemie, które przed nim za ciała pojedyncze uważano. Dzisiaj do redukcji metalów nie używają w laboratoriach tak silnego stosu, ponieważ go zastąpiły inne środki. Często słabe ogniwa, bez przystępu powietrza długo działające, redukują związki które z trudnością do stanu metalicznego wracają. W takim powolném działaniu, metal słabym strumieniem elektrycznym zredukowany, zwykle opada w kryształach. W najprościejszej postaci okazuje się to działanie, gdy metal zostaje strącony z roztworu soli metalicznej, przez zanurzoną w nim sztabkę metalu, mającego wyższe powinowactwo do kwasorodu, niż metal rozpuszczony. Jeżeli w roztworze jest słaby nadmiar kwasu, metal rozpuszczony natychmiast osiada, na sztabce metalu włożonego; powstają bowiem niezli-

czone między niemi drobne strumienie. Zwykle do redukcji używają cynku lub żelaza, jako metalów mających między zwykłemi największe powinowactwo do kwasorodu i kwasów. Mogą jednak służyć i inne, ponieważ metale wzajemnie się redukują, używając ich w porządku następującym: złoto, srebro, merkurysz, bizmut, miedź, cyna, cynk, w którym poprzednik przez następnika zostaje strąconym. Takiego sposobu redukcji używają w analizie, do rozdzielenia metalów.

W nowszych czasach użyto działania redukcyjnego stosu *Volta*, do powlekania zwykłych metalów cienką błonką metalu drogiego. Pierwszą myśl do tego podał *de la Rive*, później udoskonalił ją *Elkington i Ruoltz*. *Jacobi* zastosował ją do otrzymywania odcisków z medali i wszelkich innych wzorów, z jakichkolwiek materji wyrobionych, byleby ich powierzchnią uczyniono przewodniczą. Wzory odlane z kw. stearynowego albo gipsu, powleczone cienką warstewką grafitu, albo napojone saletranem srebra, wystawia się na parę fosfowodoru, który tworzy fosforek srebra.

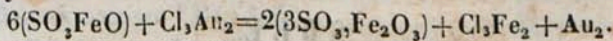
Do pozłacania i posrebrzania mniej są przydatne roztwory soli kwasorodowych; ponieważ warstewka metalu strąconego słabo przylega. Korzystniejsze są roztwory cyanku srebra lub złota, w cyankach alkalicznych. Złoto dobrze się strąca z nasyczonego roztworu siarczku złota w siarku potassium. Mając stos galwaniczny mierniej siły, postępowanie jest bardzo proste. Metal, który ma być powleczony złotem, srebrem lub platyną, połączony z drutem bieguna ujemnego, zanurza się w roztworze, do którego poprzednio wprowadzono drót złoty, srebrny lub platynowy, od

bieguna dodatniego idący. Przedmiot metalowy z drótem bieguna ujemnego połączony, powleka się warstewką metalu w rozcieku rozpuszczonego, gdy drót bieguna dodatniego rozpuszcza się w téj samej części, w jakiej na biegunie ujemnym osiada. Przez to ilość metalu rozpuszczona, pozostaje niezmienną i roztwór może być ciągle używany.

59. Oprócz podanych tu sposobów redukeyi metalów, mniej powszechnie, w szczegółowych przypadkach używają kwasów niższych, np. kw. fosforowego, siarkowego i ich soli, które przechodząc na wyższe stopnie ukwasorodnienia, zabierają część lub całą ilość kwasorodu. Tym sposobem działa także siarczan 1 żelaza (koperwas żelazny), którego kwasorodek zamienia się na kwasorodnik, kosztem zasady soli np. srebra.

$$3(\text{SO}_3, \text{FeO}) + \text{NO}_3, \text{AgO} = 3\text{SO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NO}_3, \text{FeO} + \text{Ag}.$$

Gdy sól pierwsza żelaza na chlornik złota działa, nie można zastosować powyższego tłumaczenia, ale musimy przyjąć: że z sześciu equivalentów siarczanu 1^o żelaza, tworzą się 2 eq. siarczanu drugiego, i 1 eq. chlorniku żelaza; oddziela się 2 eq. złota. A zatem $\frac{2}{3}$ kwasorodku soli 1^{ej} żelaza, kosztem $\frac{1}{3}$ jego części zamienia się na kwasorodnik i siarczan drugi $= (\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3)$; żelazo zaś łączy się z chlorem i złoto ze związku wyłącza.



Inne sposoby będą wskazane, przy opisie szczegółowym metalów.

60. Otrzymywanie metalów na wielką skalę, jest ważną gałęzią przemysłu wielu krajów, w rudy metaliczne bogatych, mianowicie: Czech, Węgier, Saxonii,

Harcu, Anglii. W Styryi, Tyrolu, Belgii, Francyi i Anglii, do wysokiego stopnia rozwinięto hutnictwo żelaza. U nas bogate są kopalnie cynku i rud żelaza niepośledniej dobroci.

Środki użyte do hutniczego wytopienia metalów, muszą być inne od sposobów laboratoryjnych; huty bowiem są zakładami przemysłowemi, w których nie idzie o najdoskonalsze oddzielenie, lecz o wydobycie metalów, środkami najoszczędniejszymi, ażeby ich wartość ile można koszta produkeyi przenosiła. Ogół wiadomości hutniczych co do otrzymywania metalów, tworzy *Metalurgią*, która się rozdziela na *Docymazyę* czyli *probierstwo* i hutnictwo. Pierwsze jest częścią naukową, w wyborze środków niczém nieograniczoną; działa na małych ilościach, i ma na celu najdoskonalsze oddzielenie metalu, o ile to w obecnym stanie nauki osłęgnąć można. Jest ona kontrolą dokładności processów hutniczych, na wielką skalę wykonywanych i zarazem gwarancją wierności osób użytych. Druga, jako część przemysłowa, ma głównie zysk na celu.

Processa hutnicze muszą być zastosowane do natury metalów; dla téj przyczyny, bieg ich podamy przy opisach szczegółowych.

S O L E.

61. Kwasorodki metaliczne łącząc się z kwasami, wydają związki nazwane *solami*. Wyrażenie to miało obszerne znaczenie u dawniejszych chemików, którzy za sól uważali każde ciało stałe, przezroczyste, krysta-