

III. METODA CHEMICZNA

Zarys historyczny. — Stosowalność metody. Zakres stosowalności. Przyczyny błędów. — Stosowanie metody. Oddzielanie zapomocą odczynników lub elektrolizy. Przykład. Oddzielanie zapomocą topienia lub odparowania. Nagryzanie. Wnioski. Wykaz prac cytowanych w rozdziale III.

Zarys historyczny. Deville i Debray wykazali w 1859 r., że stop platyny z cyną, bogaty w cynę, pod działaniem kwasu solnego, pozostawia krystaliczny osad połączenia.



HENRY SAINTE-CLAIRE DEVILLE
(1818—1881)

Spostrzeżenie to było punktem wyjścia metody chemicznej, którą przez długi czas uważano za wystarczającą do oznaczenia połączeń w stopach z taką dokładnością, jak to jest możliwe w innych działach chemii nieorganicznej.

Przewidywania te jednak w znacznej mierze nie ziściły się. Stosowana często w nieodpowiednich warunkach doświadczalnych lub bez znajomości granic stosowalności, doprowadziła metoda chemiczna wielokrotnie do błędnych wyników. Mimo tego stanowi ona jedną z głównych metod badania stopów, nie tylko z punktu widzenia historycznego, lecz i z powodu usług, jakie może oddać, o ile się ją stosuje obok metod pośrednich, zwłaszcza do grupy stopów metali z metaloidami.

STOSOWALNOŚĆ METODY

Zakres stosowalności. Metodę chemiczną należy stosować tylko do stopów niejednorodnych, utworzonych przez mieszaniny. Stopy jednorodne (roztwory stałe lub połączenia) rozpuszczają się

całkowicie pod działaniem odczynnika lub dają ilasty osad, który zupełnie się nie nadaje do określenia budowy. Niezbędną więc jest rzeczą zbadać najpierw sztabę pod mikroskopem, zanim się ją podda badaniu metodą chemiczną.

Gdy stop jest niejednorodny, zawsze można, w zasadzie, wydzielić chemicznie jeden ze składników mieszaniny. Lecz wydzielony składnik może być granicznym roztworem stałym, a nie związkiem chemicznym. Zapomocą metody chemicznej niepodobna rozróżnić tych obu przypadków, gdyż biorąc pod uwagę błędy pochodzące z analizy, wytrawienia niezupełnego lub za daleko posuniętego, zawsze można dojść do tego, by przypisać wzór chemiczny wydzielonemu roztworowi stałemu. Tak to np. Guillet (1902) przypisywał wzór $Al_3 Ag_4$ granicznemu roztworowi stałemu glinu w związku $Al_2 Ag_3$.

W jednym tylko wypadku — czysto teoretycznym zresztą, jak dotąd — można na podstawie metody chemicznej stwierdzić, iż wydzielone ciało jest związkiem chemicznym, a nie roztworem stałym, mianowicie wtedy, gdy otrzymamy ten sam osad z dwu stopów tak dobranych, że pod względem składu osad ten zajmuje między nimi pośrednie miejsce. Jest to możliwe tylko w warunkach względnie rzadko spotykanych, gdy połączenie tworzy wyłącznie mieszaniny z obu sąsiednimi składnikami.

Gdy ten wypadek nie zachodzi, w jeden tylko sposób można zbadać, czy związek chemiczny tworzy roztwory stałe z obu sąsiednimi składnikami, czy z jednym tylko, mianowicie należy określić położenie tego związku metodami elektrycznymi. Związku chemicznego, tworzącego roztwory stałe z obu sąsiednimi składnikami, nie podobna wydzielić metodami chemicznymi, zaś związek, który je tworzy z jednym tylko składnikiem, można w zasadzie wydzielić z mieszanin, jakie tworzy z drugim.

Przyczyny błędów. O ile nawet wstępne badania wykażą, że związek chemiczny nie tworzy roztworów stałych i że kryształy jego mogą być wyodrębnione, jesteśmy narażeni na błędy przy określeniu składu wydzielonego związku, pochodzące z następujących czterech przyczyn:

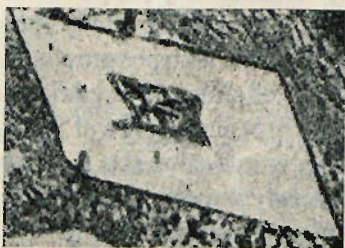
1. niezupełne rozpuszczenie eliminowanego składnika,
2. inkluzje w wydzielonych kryształach,
3. działanie odczynnika na wydzielony składnik,
4. niezupełne utworzenie się związku chemicznego.

1. Pierwszy wypadek zachodzi wtedy, gdy bieg reakcji został zatrzymany za wcześnie z obawy działania odczynnika na składnik

wydzielony. W ten sposób można np. wytłumaczyć przypisanie wzoru $Al Mg_2$ (Boudouard, 1901) stopowi niejednorodnemu.

Aby się przekonać, że wypadek ten nie zaszedł, topimy wydzielone ciało, a następnie badamy pod mikroskopem, czy jest doskonale jednorodne.

2. Nawet w wypadku, gdy reakcja dobiegła do końca, jest rzeczą niemożliwą wyeliminować część składnika rozpuszczalnego, inkludowaną w kryształach wydzielonych, a która może być stosunkowo znaczna, jak to wykazuje rysunek 32.



Rys. 32 — Stop eutektyczny $Fe_3P + Fe$, inkludowany w kryształach Fe_3P , według Steada (1901)

Ten rodzaj inkluzji był zapewne przyczyną, iż związkowi $Al_2 Cu$, wydzielonemu metodą chemiczną (Brunck, 1901), przypisano wzór $Al_3 Cu_4$.

Aby usunąć, o ile możliwości, tę przyczynę błędów, tłucze się w moździerzu wydzielone kryształy i ponownie wytrawia odczynnikiem. Po stopieniu powinniśmy otrzymać stop jednorodny.

3. Niektóre połączenia ulegają działaniu odczynnika, który służy do ich wydzielenia, mianowicie rozpuszcza on jeden z metali, wchodzących w skład połączenia, zaś drugi pozostawia pod formą bardzo drobnego proszku. Zdarza się to zwłaszcza u stopów metali szlachetnych z metalami nieszlachetnymi.

Tak np. Deville i Debray (1859) na podstawie owego klasycznego doświadczenia przypisali wydzielonemu stopowi wzór $Pt_2 Sn_3$. Debray przekonał się po wielu latach (1887), że wynik ten jest błędny i że wzór połączenia opiewa $Pt Sn_4$, zaś błąd był głównie spowodowany działaniem odczynnika na połączenie.

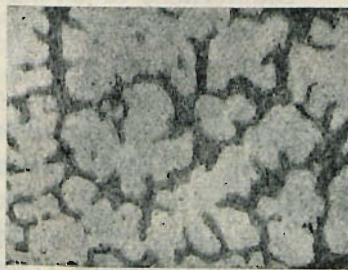
Analiza termiczna nie potwierdza tego ostatniego wzoru, gdyż najbogatszym w cynę związkiem jest $Pt_3 Sn_8$ (Doerincel, 1907). Możliwe więc, że Debray, bojąc się uszkodzić odczynnikiem połączenie, popadł w drugą ostateczność i pozostawił pewną ilość cyny nierozpuszczoną.

Można stwierdzić, czy połączenie nie uległo działaniu odczynnika, poddając ponownie część kryształów działaniu odczynnika, który służył do ich wydzielenia i badając przez analizę, czy skład ich nie uległ zmianie. Poza tem nagryzienie kryształów przy ich wydzielaniu może być zauważone pod zwykłym mikroskopem. Kryształy nietknięte przez odczynnik okazują ostre kanty, jak na rys. 33

i metaliczny połysk powierzchni; natomiast nagryzione przez odczynnik kryształy mają kandy zaokrąglone i powierzchnię matową.



Rys. 33 — Kryształy Mn_3Si wydzielone ze stopu i obserwowane pod zwykłym mikroskopem (Lebeau)



Rys. 34 — Krysztalinity $Al-Mg$ na ciemnym tle glinu w stopie zawierającym 20% atomowych Mg (Broniewski, 1911)

Zaokrąglenie kryształów niezawsze jednak pochodzi od nagryzienia odczynnikiem, gdyż spotykamy je też na mikrografjach (rys. 34). Specjalne te formy, zwane *krysztalitami*, mają kształt pośredni pomiędzy normalnym kryształem i elipsoidą. Powstają one pod wpływem napięcia powierzchniowego, gdy przy formacji kryształu okazuje się wyższemu od jego wytrzymałości.

4. Przejdźmy do ostatniej przyczyny błędów. Gdy połączenie rozkłada się w pewnej temperaturze poniżej punktu topnienia, tworzy się ono napowrót w tej samej temperaturze podczas krzepnięcia przez działanie osadzonych już kryształów na ciecz. Reakcja ta może odbywać się zbyt powoli, by dobiec do końca przy zwyczajnej szybkości krzepnięcia. Połączenie obejmuje wówczas pierwotnie wydzielone kryształy, skutkiem czego powstają kryształy niejednorodne, których przeciętny skład różni się od składu połączenia.



Rys. 35 — Kryształy $Sn-Mn_3Sn$, wydzielone na początku, które otaczają połączenie $Sn-Mn$ (ciemne na rycinie), utworzone później (Portevin, 1908)

Tę przyczynę błędów można zazwyczaj wykryć przez mikrografję, jak to wykazuje rysunek 35. Ponadto analiza wydzielonych kryształów daje wyniki różne, zależnie od szybkości krzepnięcia stopu.

STOSOWANIE METODY

Oddzielanie zapomocą odczynników lub elektrolizy. Gdy się oddziela jeden ze składników stopu przez rozpuszczenie drugiego

jakimś odczynnikiem, postępuje się po omacku, gdyż niema metody, któraby wskazywała wybór odczynnika.

Okoliczność ta wywołała nawet wątpliwości, czy wogóle można uważać metodę chemiczną, jako niezależną.

Jako wstępnej metody używa się zwykle mikrografji, na podstawie której można sobie w pierwszym przybliżeniu zdać sprawę co do działania odczynników. W samej rzeczy różnica między wytrawianiem mikrograficznym a chemicznem jest tylko ilościowa, pierwsze bowiem jest powierzchowne, zaś drugie działa do głębi.

Jako odczynniki służą najczęściej rozcieńczone kwasy i zasady. H. Le Chatelier (1895) używał również soli mało czynnych chemicznie metali, dających się podstawić przez metal, który mamy wyeliminować; np. zapomocą chlorku ołowiuowego można wyeliminować nadmiar cynku i wydzielić połączenie $Zn_2 Cu$.

Czasem spotyka się również specjalne odczynniki, oparte na szczególnych własnościach chemicznych metali. Tak np. Lebeau wyeliminował sód pod postacią sodoamonu (1900), a magnez pod formą połączenia organicznego (1909), by uwidocznic połączenia ($Na_3 Bi$, $Na_4 Sn$, $Na_3'' Sb$, $Si Mg$), rozkładające się w roztworach wodnych.

Wydzielenie jednego ze składników może nastąpić drogą *elektrolizy*, jeżeli się użyje badanej próbki jako anody w odpowiednim elektrolicie. Wydzielone kryształy opadają na dół, przez co uchylają się w znacznej mierze od działania odczynnika.

W ten sposób np. Moissan (1897) wydzielił węgiel żelaza $Fe_3'' C$ (cementyt), rozpuszczając nadmiar żelaza w rozcieńczonym kwasie solnym. Wytrawianie elektrolityczne trwało 24 godzin, podczas gdy wytrawianie czysto chemiczne tym samym odczynnikiem trwałoby około trzech tygodni.

Metoda Lebeau. Stop potrójny może dawać związki chemiczne potrójne i podwójne. Możliwą więc jest rzeczą wydzielić niekiedy metodą chemiczną związki podwójne ze stopu potrójnego. Lebeau (1902) zdołał wydzielić chemicznie połączenia $Fe_2 Si$, $Fe Si$, $Co Si$ i $Co_2 Si$, stapiając żelazo, względnie kobalt z rozmaitemi ilościami krzemku miedzi i działając na ten stop kwasem azotowym.

Metoda ta może oddać usługi zwłaszcza w wypadku, gdy ciało w stanie czystym nie nadaje się do syntezy stopu wskutek wysokiej temperatury topnienia lub wielkiej prężności pary lub skutkiem trudności otrzymania go w stanie czystym. Możliwość rozpuszczenia się trzeciego składnika w połączeniu, które chcemy wydzielić, ogranicza zakres stosowności tej metody.

Przykład. Jako przykład posłuży nam wydzielenie połączeń ze stopów glinu z miedzią, dokonane przez Guilleta (1902).

Użyte do tego stopy zostały otrzymane sposobem aluminotermicznym.

Podstawą *aluminotermji*, którą zawdzięczamy Goldschmidtowi (1897), jest redukujące działanie glinu. Ziarnisty glin (termit) miesza się z tlenkiem metalicznym i zapala mieszaninę. Tlenek metaliczny redukuje się na koszt glinu i, zależnie od użytej proporcji, daje prawie czysty metal albo stop jego z glinem. Aluminotermji używa się głównie do redukcji metali grupy żelaza (Fe, Mn, Cr, W); temperatura reakcji przenosi 2000°.

1. Związek Al_2Cu wydzielamy ze stopu, którego skład odpowiada wzorowi Al_3Cu . Kryształy połączenia, mające kształt długich, pryzmatycznych igieł, znajdują się w jamach sztaby; można je z łatwością oddzielić, lecz nie w stanie czystym, tylko pokryte glinem. By je otrzymać w stanie czystym, działa się na nie stężonym i wrzącym kwasem azotowym; glin rozpuszcza się bardzo powoli i wyraźnie daje się zaobserwować moment, w którym kwas zaczyna działać na kryształy, mianowicie wydobywa się wówczas bańka dwutlenku azotu. Przerywa się więc natychmiast działanie kwasu przez dodanie dużej ilości wody i oziębienie. Na wydzielone połączenie działa kwas solny i potasz żrący, zaś kwas azotowy tylko w temperaturze wrzenia.



PAUL LEBEAU
(ur. w 1868 r.)

2. Związek $AlCu$ otrzymuje się w ten sposób, iż działa się rozcieńczonym kwasem solnym na metaliczny osad, którego skład odpowiada wzorowi $AlCu_2$. Występuje on pod postacią szarego proszku i zawiera w formie zanieczyszczenia 2—3% podwójnego krzemku glinowo-miedziowego, nierozpuszczalnego w wodzie królewskiej. Związek ten łatwo ulega działaniu kwasu azotowego, trudno zaś działaniu rozcieńczonego kwasu solnego i potaszu żrącego na zimno.

3. Związek $AlCu_3$ otrzymuje się w ten sposób, że działa się rozcieńczonym kwasem solnym na osad, który teoretycznie odpowiada $AlCu_4$. Występuje on pod postacią żółtawego proszku, bardzo wyraźnie skryształizowanego i nie ulega działaniu rozcieńczonego kwasu solnego, ani potaszu żrącego; w kwasie azotowym rozpuszcza się natychmiast na zimno.

Woda nie wywiera dostrzegalnego działania na połączenia glinu z miedzią, nawet w wysokiej temperaturze. Kwas siarkowy

działa na nie tem łatwiej, im zawartość miedzi w związku jest większa.

Oddzielenie zapomocą topienia lub odparowania. Niekiedy można oddzielić rozmaite składniki stopu, opierając się na różnicy w ich własnościach fizycznych.

Rengade (1908) oddziela związek $Cs_7 O_2$ od cezu, centryfugując stop przy temperaturze, w której zestalony związek nurza się w ciekłym jeszcze stopie eutektycznym.

Tą samą metodą Hannover (1912) otrzymał porowate sztaby antymonu, ołowiu i cyny.

Również różnica w lotności składników może służyć do ich oddzielenia, jak to wykazali Rengade (1905), oraz Hackspill i Bos-suet (1912), wydzielając pewne tlenki i fosforki metali alkalicznych przez zamienienie w stan pary nadmiaru metalu.

Metody te mają szczytły zakres stosowalności z powodu wysokiego punktu topnienia i małej lotności znacznej liczby metali.

Nagryzanie. Próby z nagryzaniem przez odczynniki mają przy badaniach przemysłowych inny cel niż przy badaniach teoretycznych. Celem nagryzania jest tutaj pomiar odporności na ten lub ów odczynnik.

Działanie odczynnika mierzy się utratą ciężaru (w gramach), jakiej doznaje próbka na decymetr kwadratowy zanurzonej powierzchni, podczas określonego czasu.

Jako przykład dla prób z nagryzaniem posłużą nam stopy miedzi z glinem. Stopy tej kategorii, o dużej zawartości glinu, stanowią materiał, z którego robi się naczynia kuchenne; należy więc poznać ich odporność na działanie kwasów, w kuchni używanych (Carpenter i Edwards, 1907). Stopów o dużej zawartości miedzi używa się niekiedy do pokrywania kadłubów okrętów; ważną rzeczą jest zatem zbadać ich odporność na działanie wody morskiej (Read i Greaves, 1914).

Procent ciężarowy Cu	Utrata w gramach na decymetr kwadratowy		
	Po godzinie wrzenia		Po miesiącu w wodzie morskiej
	Kw. szczawiowy 1 ^o / _o	Kw. cytrynowy 2 ^o / _o	
0.0 (Al)	0.049	0.005	0.390
1.6	0.092	0.010	0.390
3.7	0.102	0.010	0.240
5.3	0.112	0.015	0.150
89.9			0.044
95.0			0.015
99.0			0.118

Widzimy na powyższym przykładzie, że w stopach lekkich skutkiem dodania miedzi maleje odporność na działanie kwasów, spotykanych w pokarmach, zaś wzrasta odporność na działanie wody morskiej. W stopach ciężkich zaś, bogatych w miedź, przechodzi odporność na działanie wody morskiej przez maximum, które odpowiada granicznemu roztworowi stałemu glinu w miedzi.

Wnioski. Widzimy, że metodę chemiczną można stosować tylko do mieszanin, w których przynajmniej jeden ze składników jest czystym związkiem chemicznym. Zazwyczaj na podstawie metody chemicznej nie można dojść do wniosku, czy jej zastosowanie jest możliwe i należy się zwrócić w tym celu do innych metod.

Co do wyboru odczynników niema ogólnych wskazówek i w przeważnej ilości wypadków trzeba postępować po omacku lub też zbadać poprzednio własności chemiczne połączeń, wykrytych innymi metodami.

Trudność, a czasem zgoła niemożliwość znalezienia odpowiedniego odczynnika, któryby nie działał na składnik wydzielony, powoduje błędy pochodzące z nazbyt krótkiego lub zbyt długiego działania odczynnikami. Również niejednorodny skład kryształów może spowodować fałszywe wyniki badań.

Z powodu wszystkich tych przyczyn zakres stosowalności metody chemicznej, o ile idzie o stopy czysto metaliczne, został znacznie zacieśniony, tak, że służy ona najczęściej tylko dla kontroli połączeń, wykrytych innymi metodami.

Używa się jednak często metody chemicznej do badania stopów nawpół metalicznych, składających się z metalu i metaloidu; w tych stopach połączenia chemiczne rzadziej tworzą roztwory stałe i łatwiej dają się wydzielić. Ta właściwość metody chemicznej jest tem cenniejsza, że stopy nawpół metaliczne przedstawiają zazwyczaj wielkie trudności przy badaniach metodą analizy termicznej i metodami elektrycznymi.

WYKAZ PRAC CYTOWANYCH W ROZDZIALE III

- Bossuet i Hackspill, patrz Hackspill i Bossuet.
Bossuet i Lebeau, patrz Lebeau i Bossuet.
Boudonard. — *C. R.* 133 — 1003 — 1901.
Broniewski. — *Thèse, Paris*, 1911; *Prace mat.-fiz.* 24 — 176 — 1913.
Brunck. — *Ber. chem. Gesell.* 34 — 2733 — 1901.
Carpenter i Edwards. — *Proc. Inst. Mech. Engin.*, 1907, str. 57.
Debray. — *C. R.* 104 — 1470 — 1887.
Debray i Deville, patrz Deville i Debray.

- Deville i Debray. — *Ann. chim. et phys.*, (3) — 56 — 430 — 1859.
Dörinckel. — *Zs. anorg. Chem.*, 54 — 333 — 1907.
Edwards i Carpenter, patrz Carpenter i Edwards.
Goldschmidt. — *Zs. f. Elektrochemie*, 4 — 494 — 1897; *Revue gén. de chimie*, 2 — 49 — 1900. Patent niemiecki Nr 96317 z 1898 r.
Greaves i Read, patrz Read i Greaves.
Guillet. — *Bull. Soc. Encour.*, 1902, 2-gie półr., str. 259.
Hackspill i Bossuet. — *C. R.* 154 — 209 — 1912.
Hannover. — *Revue de Métall.*, 9 — 641 — 1912.
Lebeau. — *C. R.* 130 — 502 — 1900; *Ann. chim. et phys.*, (7) — 26 — 2 — 1902; (7) — 27 — 271 — 1902.
Lebeau i Bossuet. — *Revue de Métall.*, 6 — 273 — 1909.
Le Chatelier. — *C. R.* 120 — 835 — 1895.
Moissan. — *C. R.* 124 — 716 — 1897.
Portevin. — *Revue de Métall.*, 5 — 773 — 1908.
Read i Greaves. — *Journ. Inst. of Met.*, 11 — 169 — 1914.
Reugade. — *C. R.* 143 — 592 — 1906; *Revue de Métall.*, 6 — 934 — 1909.
Stead. — *Metallographist*, 4 — 109 — 1901.

