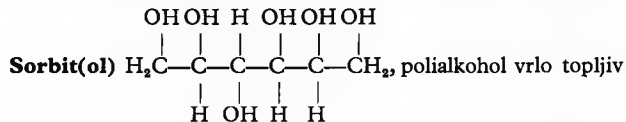


visoko talište pa su vrlo otporne. Obraden dušičnom kiselinom daje pentaeritrittetranitrat, eksploziv brizantniji od nitroglicerina.



u vodi, t. t. 91...92°C. U prirodi se nalazi u većim količinama samo u grožđu. Industrijski se dobiva katalitičkim hidrogeniranjem glukoze (u ~40% tnoj otopini) pod pritiskom od 100...150 at i na temperaturi 145...155°. Upotrebljava se kao sirovina za sintezu vitamina C, zatim kao sredstvo za zadržavanje vlage u nekim produktima, npr. u duhanu, kao sredstvo za omekšavanje ljepila, pa kao dodatak pastama za zube i kremama; služi i za proizvodnju umjetnih smola itd. Esteri sorbitola izvrsni su emulgatori. Upotrebljavaju se u proizvodnji prehrambenih proizvoda, kosmetičkih i farmaceutskih preparata i dr. Sorbitol nadalje nalazi primjenu i u industriji naliča. Sintetska sušiva ulja dobivena od sorbitola i kiselina sušivih ulja mekša su i trajnija, a i suše se brže od prirodnih sušivih ulja.

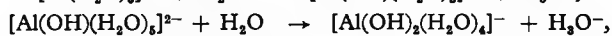
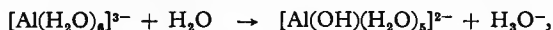
P. F.-L.

**ALUMINIJEVI SPOJEVI.** Aluminij (Al, at. br. 13, at. tež. 26,98) u svojim je spojevima najrasprostranjeniji metalni element u Zemljinoj kori, od koje sačinjava ~8%. Po rasprostranjenosti zaostaje samo za kisikom i silicijem (47% i 28%), s kojima dolazi i aluminij vezan u alumosilikatima, važnim sastojinama Zemljine kore, a stoji ispred željeza (~5%). Aluminij je sastojina mnogih vrlo rasprostranjenih ruda i stijena (glina, glinenaca, tinjaca, kaolina i dr.) i mnogih razmjerno rijetkih (korunda, kriolita, leucita, topaza, spinela, granata, tirkiza, berila, hrizoberila, alunita i dr.). Znatan dio običnog tla sastoji se od hidratiziranih glinenih minerala, nastalih trošenjem glinenca i drugih prirodnih aluminijevih stijena.

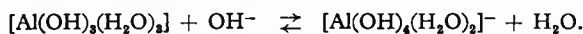
Od Staroga vijeka kroz Srednji pa do prije nekoliko decenija jedina tehnički primijenjena aluminijeva sol bio je (obični) alaun, koji se do XV st. uglavnom uvezio iz Male Azije, a služio je u bojadisarstvu, kožarstvu, metalurgiji, proizvodnji stakla i u medicini. Tek je Paracelsus otkrio da alaun i zelena galica sadržavaju različite baze. Marggraf je 1854 dokazao da je baza alauna različita od vapna, a Chaptal i Vauquelin su konačno odredili njegov sastav. Druge soli aluminija počele su se upotrebljavati u tehničkom mjerilu tek u našem stoljeću. Metalni aluminij dobili su prvi Ørsted 1825 i Wöhler 1845 (v. *Aluminijum*).

**Element aluminij.** Elektronska konfiguracija atoma aluminija je ova:  $1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^1$ . U prirodi se pojavljuje samo jedan izotop aluminija s masenim brojem 27. U periodnom sistemu elemenata aluminij se nalazi u grupi IIIa (B, Al, Ga, In, Tl), te je u svim spojevima (s malobrojnim izuzecima) trovalentan. Ioni su mu bezbojni pa su mu bezbojni i spojevi, ukoliko u njihov sastav ne ulaze i obojeni ioni. Ukoliko su spojevi topljivi u vodi, imaju slatkast, većinom trpak okus. Za više organizme nisu otrovni, ali djeluju više ili manje otrovno na mikroorganizme.

Aluminij je amfoteran element, tvoreći kao kation aluminijeve soli, a kao anion, *aluminat*. Koordinacijski broj u kompleksnim spojevima mu je 6, te je i sastav kationa, koji se obično piše  $\text{Al}^{3+}$ , u stvari  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , a anioni su  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-}$ . Pri razređivanju otopina aluminijevih soli nastaje postepena hidroliza uz postanak kompleksnih kationa s manjim sadržajem vode i, konačno, ispadanje hidroksida:



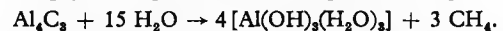
Stoga otopine aluminijevih soli reagiraju kiselo, a ispadanje hidroksida iz njih pogoduje uklanjanje vodikovih (oksonijumovih) iona, tj. dodatak lužine. Dodaje li se nakon ispadanja hidroksida otopini i dalje lužina (u suvišku), hidroksid se otapa uz postanak alkalijskog aluminata:



Pri razređenju otopine aluminata ta reakcija ide u protivnom smjeru i aluminijev hidroksid se izlučuje. Toj reakciji pogoduje i sniženje temperature. Na normalnoj temperaturi su stoga otopine aluminata (*aluminatne lužine*) stabilne samo u prisutnosti viška hidroksidnih iona, tj. lužine.

Za razliku od cinka i kadmija, aluminij ne tvori kompleksne ione s amonijakom i stoga aluminijev hidroksid nije topljiv u otopini amonijeva hidroksida. Ako djelovanjem vode na alumi-

nijev spoj nastaju hlapljivi spojevi koji se iz reakcijske smjese uklanjaju, hidroliza ide gotovo do kraja, dajući aluminijev hidroksid, te takvi spojevi nisu postojani u prisutnosti vode:



**Aluminijev oksid.** U literaturi se navodi više modifikacija aluminijeva oksida, označenih sa  $\alpha, \beta, \gamma, \gamma', \delta, \zeta$ , ali svi autori ne smatraju postojanje svih tih modifikacija dokazanima. Praktički su zanimljive samo dvije modifikacije aluminijeva oksida: heksagonalni  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , koji se u prirodi nalazi kao korund, a nastaje pri žarenju svih hidroksida i ostalih modifikacija oksida aluminija na temperaturama iznad 1000°, i teseralni  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , koji nastaje kad se iz aluminijevih hidroksida istjera voda na temperaturi ispod 950°.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  industrijski proizveden iz hidroksida naziva se i *glinica* (prema njem. Tonerde, rus. глинозем).  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  je sastojina aktiviranih aluminijevih oksida (v. *Adsorpcija*).

**Korund.** Prirodni korund, kad je bezbojan, naziva se također hijalin i leukosafir, a obojen malim količinama drugih metalnih oksida zove se rubin (crven), safir (modar), orijentalni topaz (žut), orijentalni ametist (ljubičast), orijentalni smaragd (zelen). U smjesi s magnetitom, hematitom, kremenom i silikatima dolazi kao smirak (šmirgl). Prirodni korund dolazi poglavito iz Kanade i USA, a smirak s grčkog otoka Naksos, iz Male Azije i USA.

Umjetni korund proizvodi se od boksita taljenjem u električnoj peći uz dodatak koksa ili antracita i željeznih strugotina i sl. Koksom se reduciraju metali koji prate aluminij u boksitu (poglavito Fe, Si i Ti), a željezo se dodaje (ako ga nema dovoljno u boksitu) da bi legura koja nastaje bila magnetska i specifično teža od rastaljenog korunda, tako da se može ispuštati na dnu peći, a mala količina zaostala u korundu ukloniti iz njega magnetskom separacijom. Tipičan sastav takva korunda jest:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  95%,  $\text{SiO}_2$  1,0...1,5%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,15...0,4%,  $\text{TiO}_2$  3,8...4,2%. Sadržaj titana čini materijal žilavim, a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ga bojadiše crvenkasto smeđe do tamno smeđe. Za specijalne svrhe, kad je potrebno da korund bude krtniji (v. Brušenje u članku *Alati*), on se dobiva taljenjem čiste glinice dobivene Bayerovim postupkom; specijalni elektrokorund dobiva se i taljenjem prirodnog. U novije vrijeme uveden je i postupak dobivanja umjetnog korunda taljenjem boksita uz dodatak piritu i vapna. Iz taline, koja uz  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{SiO}_2$  sadržava i sulfide aluminija, željeza, kalcija i magnezija, pri hlađenju se izlučuju krupni kristali  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , koji se nakon ohlađenja cijele mase odvajaju od sulfida time što se ovi rastvore vodom ili vodenom parom. Odvojeni kristali se peru kiselinom, suše i klasiraju.

Prirodni i umjetni korund upotrebljavaju se kao abraziv (sredstvo za brušenje i poliranje, v. Brušenje u članku *Alati*) i kao kiseli vatrostalni materijal. Granulirani korund dodaje se i materijalu od kojeg se prave podovi da budu otporni protiv habanja i da ne budu kliski. Od njega se prave također čvrste i kemijski otporne porozne ploče za raspršivanje uzduha.

**Glinica** se dobiva kalciniranjem aluminijeva hidroksida u okretnim pećima na temperaturi od 1200°. Najveće količine glinice upotrebljavaju se za proizvodnju aluminija (v. *Aluminijum*). Osim toga upotrebljava se kao abraziv, za proizvodnju specijalnog stakla s malim koeficijentom rastezanja, za specijalne glazure na porculanu, kao sirovina pri proizvodnji zubarskih porculana, kao sirovina za vatrostalne materijale, kao katalizator i nosilac katalizatora. U glinicu se ulažu specijalni čelici pri termičkoj obradi, pri taljenju specijalnih čelika ona se dodaje kao taljivo. Za neke od tih svrha proizvode se i glinice specijalnih kvaliteta (npr. različitih granulacija, čistoća itd.). (Za proizvodnju glinice v. *Aluminijum*).

**Aluminijev hidroksid. Aluminati.** U prirodi se pojavljuju ovi kristalizirani oksidhidrati aluminija: rompski  $\alpha$ -monohidrat,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ili  $\alpha\text{-AlO} \cdot \text{OH}$ , *djaspor*; rompski  $\beta$ -monohidrat,  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ili  $\beta\text{-AlO} \cdot \text{OH}$ , *bemit* (böhmmit);  $\alpha$ -trihidrat,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ili  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ili  $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ , *hidrargilit* ili *gibsit*. (U najnovije vrijeme pronađen je u našoj zemlji hidrat  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  i nazvan *tućanit*.)

Bemit je glavna sastojina tzv. monohidratnih ili bemitnih boksita u koje ide većina evropskih boksita, a pojavljuje se i u

nekim prekomorskim zemljama (npr. Jamaici, Indiji). Dijaspore se nalazi u nekim grčkim i ruskim boksitima, a hidrargilit je glavna sastojina američkih i tropskih boksita (trihidratnih ili hidrargilitnih). Grijanjem u vodenom mediju hidrargilit prelazi u bemit na  $\sim 155^\circ$ , a bemit u dijaspor na  $\sim 280^\circ$ . Temperatura na kojoj su hidrargilit, bemit i voda u pravoj ravnoteži čini se da je mnogo niža od upravo navedene; ona se povisuje dodatkom NaOH.

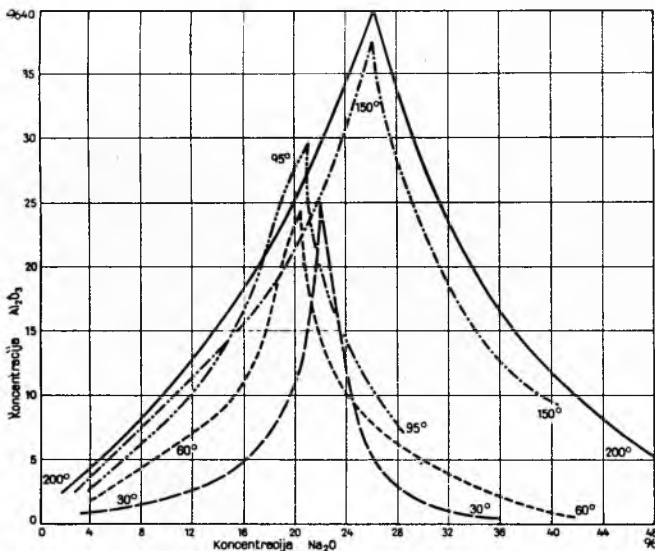
Za tehnologiju važna je razlika u topljivosti tih oksidhidrata u natrijskoj lužini: hidrargilit se topi najlakše, a dijaspor najteže.

Kao industrijski proizvod ili međuproizvod, od kristaliziranih oksidhidrata aluminija jedino je važan  $\alpha$ -trihidrat. On se taloži iz prezasićene otopine u natrijskoj lužini (tj. kad se alkalna otopina aluminijeva hidroksida ohladi i miješa ili neutralizira ugljičnim dioksidom). Grijanje na temperaturu iznad  $150^\circ$  počinje gubiti vodu, na  $300^\circ$  voda izlazi brzo, pri čemu se stvara  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , uz nešto monohidrata, koji svoju vodu izgubi na  $\sim 450^\circ$ , dajući također  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Osim kristaliziranih modifikacija aluminijeva oksidhidrata postoje i rendgen-amorfne, koloidno disperzne: gel aluminijeva hidroksida ispada kao voluminozan talog kad se otopini neke aluminijeve soli doda amonijak ili alkalijaska lužina. Takav gel sadržava svega 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ostalo je voda. Osušen daje tvrdu staklastu masu koja sadržava neke od navedenih kristalnih faza, u zavisnosti od okolnosti pri taloženju i sušenju. Sušeni gel može se aktivirati te daje onda materijal koji zbog svoje velike unutarnje površine služi kao adsorbent i nosilac katalizatora (v. *Adsorpcija*).

Talog dobiven pri taloženju otopine alauna ili aluminijeva sulfata otopinom sode ili amonijeva karbonata osušen daje voluminozni žučkasti prah koji je sastavljen poglavito od aluminijeva oksidhidrata, ali sadrži i nešto sulfata, a služi za zgušnjavanje štamparskih boja, kao punilo za gumu i u preparatima kojima se tkanine prave nepropusnima za vodu.

**Aluminatna lužina.** Otapanjem aluminijeva hidroksida u odgovarajućim kiselinama proizvodi se velik broj aluminijevih soli. Otapanjem aluminijeva hidroksida u alkalijaskoj lužini dobivaju se alkalijeske otopine, aluminatne lužine, koje se — već prema sastavu i temperaturi — mogu smatrati alkalnim otopinama aluminijeva oksidhidrata ili otopinama alkalnog aluminata. Ti su odnosi prikazani grafički u dijagramu aluminatnih lužina (sl. 1).



Sl. 1. Izoterme sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  (dijagram aluminatnih lužina)

Dijagram prikazuje krivulje ravnoteže između zasićene vodene otopine aluminijeva hidroksida u natrijskoj lužini i neotopljene čvrste faze na različitim temperaturama (krivulje topljivosti, izoterme sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ ). Svaka se izoterma sastoji od dviju grana koje se sijeku u oštrom maksimumu. Te su grane u stvari krivulje topljivosti različitih soli: lijeva grana prikazuje ravnotežu između otopine i aluminijeva hidroksida kao čvrste faze, za desnu granu čvrsta faza je natrijev aluminat ili hidroksi-

aluminat. I hidroksid i hidroksialuminat mogu biti različita sastava na različitim temperaturama; tako je iznad  $150^\circ$  stabilna čvrsta faza bemit, a ispod  $100^\circ$  hidrargilit, te stoga lijeve grane izoterma za  $150$  i  $200^\circ$  sijeku izoterme za niže temperature i onda prolaze ispod njih. Iz lijeve se strane dijagrama vidi da je ispod  $150^\circ$  neka aluminijevim hidroksidom prezasićena aluminatna lužina to manje stabilna (tj. to više udaljena od ravnoteže) što joj je temperatura niža i što je u njoj manji sadržaj  $\text{Na}_2\text{O}$  i veći sadržaj  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (drugim riječima, što je manji omjer  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  njezinih sastojina). Geometrijska mjesta lužina konstantnog omjera  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  predstavljaju pravci koji izlaze iz ishodišta koordinatnog sistema; po njima se vidi da na nižim temperaturama i razređivanjem (unutar određenih granica) lužina postaje nestabilnija. Te se okolnosti iskorišćuju u Bayerovu procesu proizvodnje gline (v. *Aluminijum*).

**Aluminati.** Isparivanjem aluminatne lužine pogodna sastava dosuša na temperaturi ispod  $200^\circ$  (redovito na bubnjastim sušionicima) dobiva se kristalni natrijev aluminat. Na taj način, a iz aluminatnih lužina dobivenih tretiranjem boksita alkalijama suhim ili mokrim putem (v. *Aluminijum*), u USA se proizvode znatne količine (1946  $\sim 30\,000$  tona) natrijeva aluminata više ili manje čistog (70...95%) i, prema tome, boje od bijele preko blijedo zelene do smeđe. Upotrebljava se prvenstveno za čišćenje i mekšanje vode, za bistrenje šećernih sokova i kukuruznog sirupa, za lijepljenje u industriji papira, za proizvodnju umjetnih zoolitnih izmjenjivača iona i molekularnih sita (v. *Adsorpcija*), u keramičkoj industriji kao dodatak suspenzijama iz kojih se proizvode šuplji oblici lijevanjem, kao sastojina plašteva za elektrode i za niz drugih svrha koje troše manje količine.

**Kalcijevi aluminati** su sastojine aluminatnih cementa (v. *Cementi*). **Barijev aluminat** dobiva se izluživanjem smjese boksita i barita sinterovane uz dodatak ugljena, i isparivanjem luga; za čišćenje vode ima prednost što reakcijom sa sastojinama vode daje samo netopljive spojeve. Nedostatak mu je visoka cijena.

Prirodni aluminati su **spineli**. Obični spinel,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , čist je bezbojan, primjesama obojen crveno dragi je kamen; nalaze se također zeleni i modri spineli. Često sadržavaju izomorfne primjese drugih spinela u kojima je Mg zamijenjen sa Fe, Mn, Zn ili Cr (željezni spinel, manganski spinel itd.). Berilijski spinel je **krioberit**.

Aluminati imaju važnu ulogu u keramičkim bojama; kobaltov aluminat je **kobaltovo** ili **Thénardovo modriilo**.

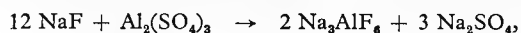
**Aluminijevi halogenidi.** **Aluminijev klorid bezvodni**,  $\text{AlCl}_3$ , ili  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ , u čistom stanju bijeli prah; trgovački proizvodi su, prema sadržaju željeza, sivkasti, žučkasti, žuti do smeđi. Zbog reakcije s vlagom uzduha jako miriše na solnu kiselinu (klorovodik). S vodom reagira eksplozivno uz razvijanje znatnih količina topline; na  $180^\circ$  sublimira dajući paru sastava  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  koja se pri povišenju temperature sve više raspada na molekule  $\text{AlCl}_3$ . Dobiva se vođenjem suhoga klora preko metalnog aluminija na temperaturi tamnocrvenog žara ili (jeftinije) preko usijanih briketa dobivenih od kalciniranog boksita i ugljena uz dodatak asfalta. U oba se slučaja nastale pare odvedu i hlađenjem kondenziraju u čvrsti produkt. Mjesto klora upotrebljava se i fozgen, dobiven katalitičkom reakcijom klora s ugljičnim monoksidom. Tržni produkti sadržavaju normalno  $\sim 95\%$   $\text{AlCl}_3$ , za specijalne svrhe proizvodi se (iz metala i resublimiranjem manje čistog produkta) i proizvod sa 99%. Bezvodni aluminijev klorid upotrebljava se kao katalizator u organskoj sintezi (reakcije po Friedel-Craftsu) i za rafiniranje i krekovanje u industriji nafte. Zbog tih primjena proizvodnja je te kemikalije jako porasla, naročito za vrijeme Drugoga svjetskoga rata: u USA proizvedeno je 1938 6,2 kt, u 1945, 21 kt.

**Aluminijev klorid kristalni**,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ili  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ , žučkastobijeli do bezbojni znatni kristali ili prah; na uzduhu se raskvasuje, miriše na klorovodik. Vrlo je lako topljiv u vodi, teško u solnoj kiselini; iz vodene otopine se stoga taloži pri uvođenju klorovodika u nju. Na taj se način može odvojiti i čistiti. Dobiva se djelovanjem solne kiseline na sirovine koje sadržavaju aluminij, otapanjem aluminijeva hidroksida u solnoj kiselini ili dvostrukom izmjenom aluminijeva sulfata s kalcijevim kloridom. Prodaje se u čvrstom stanju ili u obliku otopine. Upotrebljava se u razmjerno ograničenoj mjeri: u sapunarskoj industriji za

isoljavanje glicerinskih lugova, u tekstilnoj industriji za karbonizaciju vune, u umjetnim mineralnim vodama, za konzerviranje drveta.

*Aluminijev bromid*,  $\text{AlBr}_3$  ili  $\text{Al}_2\text{Br}_6$ , ima slična svojstva kao Al-klorid, na analogan se način dobiva i mjesto njega se u specijalnim slučajevima upotrebljava.

*Aluminijev fluorid*,  $\text{AlF}_3$ , bijeli, u vodi, kiselinama i lužinama netopljiv prah, nastaje kad se fluorovodik vodi preko aluminija ili aluminijeva oksida zagrijanog na crveni žar; u vodenoj otopini dobiva se djelovanjem fluorovodične kiseline na aluminijev hidroksid. Služi u proizvodnji metalnog aluminija elektrolizom. S alkalijskim fluoridima daje kompleksne soli *fluoraluminat*, od kojih je najvažniji *natrijev (heksa)fluoraluminat*  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , ( $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ ). Kao mineral *kriolit* nalazi se u iskoristivim količinama samo na Grenlandu (nalazište Ivigtut); umjetni kriolit proizvodi se miješanjem otopine natrijeva fluorida (dobivene neutraliziranjem fluorovodične kiseline sodom) i otopine aluminijeva sulfata:



ili time da se fluoraluminijska kiselina, dobivena otapanjem aluminijeva hidroksida u suvišku fluorovodične kiseline, neutralizira sodom. Rastaljeni kriolit služi kao otapalo pri elektrolitičkom dobivanju aluminija, također u proizvodnji mliječnog stakla, emajla i glazura.

**Aluminijev sulfat**,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , bezbojni ili bijeli monoklinski kristali vrlo lako topljivi u vodi, netopljivi u alkoholu. Zbog toga što je vrlo lako topljiv u vodi, veoma ga je teško prekrizalizacijom očistiti od željeza prisutnog u njegovim otopinama; stoga se iz boksita i gline proizvodi samo Al-sulfat za upotrebe pri kojima željezo ne smeta (čišćenje vode) ili smeta ako je prisutno u velikim količinama (lijepljenje papira lošije vrste ili obojenog), a za svrhe koje zahtijevaju Al-sulfat gotovo sasvim bez željeza (bojadisarstvo, kožarstvo, lijepljenje bijelih kvalitetnih papira i sl.) proizvodi se otapanjem aluminijeva hidroksida u sumpornoj kiselini.

Radi proizvodnje iz boksita (prvenstveno hidrargilitnih siromašnih željezom) i glina, mljevena se sirovina u olovom podstavljenim kotlovima intenzivno miješa sa sumpornom kiselinom gustoće  $60^\circ\text{Bé}$  na temperaturi od  $105\text{--}110^\circ$ . Ako se ostavi reakcijska smjesa da se ohladi bez razrjeđivanja vodom, ona očvršne u masu koja sadržava svega  $10\text{--}12\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  i upotrebljava se (u Americi pod nazivom *alum cake* ili *alum ferric cake*) za čišćenje otpadnih voda. Da bi se dobila čišća sol, otopina dobivena djelovanjem sumporne kiseline na boksit ili glinu protustrujnom se dekantacijom odvoji od netopljivog taloga i iz nje se ukloni glavni dio otopljenog željeza kao berlinsko modriilo dodatkom kalcijeva cijanoferata (II) (kalcijeva ferocijanida) nakon oksidacije klornim vapnom, ili kao ferosulfid dodatkom kalcijeva ili barijeva sulfida (barijev sulfid se nekad dodaje i prije odvajanja taloga). Izbistrena otopina se u isparivačima koncentrira na  $52\text{--}62^\circ\text{Bé}$ , a onda se ispusti u plitke tave, u kojima se ohlađivanjem skrutne. Dobivena masa se drobi i eventualno melje u prah. Da se sigurno izbjegne štetni višak sumporne kiseline u produktu, proizvodnja se vodi tako da tehnički Al-sulfat sadržava i nešto bazičnih sulfata, a radi uštede na podvozu smanjen mu je sadržaj vode od teorijskih 18 mola na  $14\text{--}14,5$  mola. Ovakav produkt može sadržavati do  $0,5\%$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Produkt dobiven na sličan način iz aluminijeva oksidhidrata sadržava maksimalno  $0,005\%$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

U 1945 proizvedeno je u USA 500 kt Al-sulfata, pretežno iz boksita.  $60\%$  te količine potrošilo se za čišćenje vode,  $35\%$  za lijepljenje papira, ostatak od  $5\%$  služio je za proizvodnju alaina i drugih aluminijevih soli, kao močilo u bojadisarstvu, u kožarstvu, u medicini, kao močilo za sjemenje, za proizvodnju bojenih lakova, za dezodorizaciju mineralnih ulja, za dobivanje glicerina iz sapunskih lugova i za druge svrhe koje troše male količine.

**Alauni** čine grupu izomorfni kristaliziranih dvostrukih sulfata opće formule  $\text{M}^I\text{M}^{III}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . U običnom alauu  $\text{M}^I = \text{K}$ , a  $\text{M}^{III} = \text{Al}$ , ali K može biti zamijenjen drugim jednovalentnim kationima (Na, Rb, Cs,  $\text{NH}_4$ , Tl), a Al drugim trovalentnim, kao Cr i Fe. Konačno može i  $\text{SO}_4$  biti zamijenjen srodnim ionima, npr. selenationima  $\text{SeO}_4$ . Na ovom mjestu bit će govora samo o tehnički značajnim alauinima koji sadržavaju aluminij.

*Kalijev (-aluminijev) alau*,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , tvori bijele kristale t. t.  $105^\circ$ , topljive u vodi i razrijeđenim kiselinama, netopljive u alkoholu. Zbog toga što se u toploj vodi znatno bolje topi nego u hladnoj i lako kristalizira, može se dobiti vrlo čist; stoga je bio dugo nezamjenljiv u bojadisarstvu i drugim primjenama gdje je potrebna potpuna odsutnost željeza. Danas su ga znatno jeftinije aluminijeve soli, naročito sulfat, gotovo sasvim istisnule iz upotrebe. Nekad se dobivao iz prirodnog alunita i alaunskih škriļljaca, danas se još u neznatnoj mjeri proizvodi iz gline i drugih alumosilikata rastvaranjem sumpornom kiselinom, ali se većinom dobiva otapanjem aluminijeva hidroksida (dobivena po Bayeru iz boksita) u sumpornoj kiselini. Vrućoj sumpornoj kiselini dobivenoj na bilo koji od tih načina doda se otopina kalijeva karbonata ili sulfata; pri hlađenju ispadne alau u obliku finog praha (alaunsko brašno). Ponovnom kristalizacijom može se potpuno osloboditi primjesa željeza. Otopina se može i upariti i pustiti u plitke tave za kristalizaciju; dobiveni blokovi se drobe i melju. Na takav se način proizvodi također i *amonijev (-aluminijev)* i *natrijev (-aluminijev) alau*,  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Amonijev alau slično je topljiv u vodi kao kalijev, pa se može, kao ovaj, dobiti vrlo čist; natrijev alau je topljiviji pa ne može zamijeniti kalijev gdje je potrebna velika čistoća.

Kalijev i amonijev alau upotrebljavaju se u bojadisarstvu, kožarstvu, za lijepljenje papira, za čišćenje vode, dobrim dijelom zbog konservativnosti potrošača. Kalijev alau služi i kao kamen za brijanje, amonijev alau žaren daje aluminijev oksid koji se upotrebljava za proizvodnju umjetnih dragulja. Natrijev alau služi u Americi poglavito za proizvodnju praška za pečenje.

**Ostale aluminijeve soli.** *Aluminijev acetat, normalni*,  $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$ , je bijel, amorfan prah, koji se na uzduhu raspada, a u vodi se lako otapa. Dobiva se reakcijom metalnog aluminija s octenom kiselinom koja sadržava  $0,1\text{--}1\%$  octenog anhidrida; također grijanjem aluminijeva etilata s octenim anhidridom na  $90^\circ$  i odestiliranjem etilacetata, ili grijanjem bezvodnog  $\text{AlCl}_3$  s bezvodnom octenom kiselinom. Njegova vodena otopina, koja se može dobiti i otapanjem aluminijeva hidroksida u razrijeđenoj octenoj kiselini, ili dvostrukom izmjenom aluminijeva sulfata s olovnim, barijevim ili kalcijevim acetatom, stajanjem kroz dulje vrijeme, ili, brže, grijanjem ili uparavanjem, raspada se uz ispadanje bazične soli. *Bazičnih acetata* definiranog sastava poznat je veći broj, raznog stupnja baziciteta i topljivosti u vodi. Tako je  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})](\text{CH}_3\text{COO})_2$  bijela gumasta masa dobivena isparivanjem otopine normalnog acetata do suha na temperaturi ispod  $38^\circ$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]\text{CH}_3\text{COO}$  je netopljiv prah. Otopine bazičnih aluminijevih acetata dobivaju se dodavanjem sode otopini normalnog acetata ili dvostrukom izmjenom između sulfata i olovnog acetata uz dodatak sode. Aluminijevi acetati upotrebljavaju se u bojadisarstvu (na vlaknu se grijanjem raspadaju na hlapljivu octenu kiselinu i aluminijev hidroksid, koji s nekim bojilima, npr. alizarinom, daje netopljive bojene lakove), u preparatima za impregniranje tkanina da postanu nepropusni za vodu ili teško zapaljive, u medicini kao antiseptici i adstringensi (*«Liquor aluminii acetici»*, *«Solutio aluminii subacetatis»*, *«Liquor Burovi»*, Burovljeva otopina), za lijepljenje papira i u proizvodnji ljepenke, u kožarstvu. Mjesto acetata u bojadisarstvu se kao močilo mnogo upotrebljavaju i *aluminijevi sulfat-acetati*, *«sulfo-acetati»*, normalni i bazični, dobiveni iz aluminijeva sulfata dvostrukom izmjenom s količinama olovnog acetata koje su nedovoljne za potpuno njegovo prevodenje u acetat.

Postojanost i topljivost aluminijevih acetata u otopinama visuje se dodatkom vinske kiseline (*aluminijev acetotartarat*, *Liquor acetotartaricum*), mravlje kiseline (*aluminijev acetoformijat*), dušične kiseline (*aluminijev nitrat-acetat*, *«nitro-acetat»*) i dr. Te se otopine dobivaju većinom dodatkom odgovarajućih soli pri reakciji dvostruke izmjene. Proizvode se i lako topljive, postoje dvostroke soli aluminijeva bazičnog acetata s kalijevim ili natrijevim acetatom.

*Aluminijevi alkoholati*, prvenstveno etilat i izopropilat, proizvode se u tehničkom mjerilu iz aluminijevih strugotina i apsolutnih alkohola u prisutnosti indiferentnih otapala (npr. etilacetata) i katalizatora (npr. živina klorida, joda, aluminijeva klorida, alkoholata iz prijašnje šarže). Aluminijev etilat služi poglavito

kao katalizator za proizvodnju etilacetata iz acetaldehida. Analogno može služiti Al-amilat za proizvodnju amilacetata. Al-alkoholati su važni kao redoks-katalizatori za pretvorbu okso-spojeva u oksispojeve i obratno. S vodom se raspadaju na alkohol i aluminijev hidroksid.

*Aluminijev antimonat*,  $\text{AlSbO}_4$ , dobiva se žarenjem aluminijeva hidroksida, antimonova oksida i sumporne kiseline. Služi kao sastojina bijelih neprozirnih emajla. Za istu svrhu služi i analogno dobiveni *aluminijev stanat*  $\text{AlSnO}_4$ . — *Aluminijev borat* je sastojina nekih emajla. Proizvodi se iz borne kiseline i aluminijeva oksidhidrata. — *Aluminijev borotanat* služi, pod imenom *kutol*, u medicini za posipe, masti i paste. Topljivi kutol je Al-borotano-tartarat. *Al-borotartarat*, Boral, topljiv u vodi, antiseptik. — *Aluminijev formijat*, *normalni*,  $\text{Al}(\text{HCOO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , i *bazični*, dobivaju se uparivanjem njihovih otopina do suha. Otopine se dobivaju otapanjem aluminijeva hidroksida u mravljivoj kiselini ili dvostrukom izmjenom aluminijeva sulfata s kalcijevim formijatom. Služe u iste svrhe kao aluminijevi acetati, nadalje pri siliranju zelene krme, za matiranje umjetne svile, kao močilo za sjeme. — *Aluminijev fosfat* tvori minerale *tirkiz*  $\text{Al}_2(\text{OH})_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , i *vavelit* (wavelit),  $(\text{AlOH})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Dobiva se taloženjem otopine aluminijeva sulfata natrijevim fosfatom. Služi kao supstrat za bojene lakove. — *Aluminijev fosfid*, AlP, proizvodi se iz elemenata, služi za pomorske signalne baklje, jer s vodom razvija samozapaljivi fosforovodik  $\text{PH}_3$ , fosfin. — *Aluminijev glikolat* upotrebljava se u alizarinskom tisku tekstila, poglavito za oranž. — *Aluminijev klorat*,  $\text{Al}(\text{ClO}_3)_3$ , proizvodi se, redovito na mjestu upotrebe, konverzijom aluminijeva sulfata kalijevim ili barijevim kloratom. Služi u bojadisarstvu i tisku tekstila kao močilo, oksidans i sredstvo za jetkanje. — *Aluminijev kromat* služi kao oslabljivač u fotografiji. Kalijev-aluminijev kromat je mineral *avalit*. — *Aluminijev laktat*,  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_3$ , bijel, u vodi topljiv prah; proizvodi se djelovanjem mliječne kiseline na aluminijev hidroksid, daje postojeane vodene otopine te se u medicini upotrebljava mjesto aluminijeva acetata. Za istu svrhu služi, pod imenom *moronal*, bazični aluminijev formaldehid-bisulfit  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Al}(\text{OH})_2$ . — *Aluminijev nitrat* proizvodi se otapanjem aluminija ili aluminijeva hidroksida u dušičnoj kiselini, ili dvostrukom izmjenom aluminijeva sulfata s kalcijevim ili olovnim nitratom, mjestimično i djelovanjem dušične kiseline na leucit (u Italiji) ili labradorit (u Norveškoj). Služi kao močilo u bojadisarstvu i za proizvodnju Auerovih mrežica, u proizvodnji katalizatora za industriju nafte. S Al-acetatom daje Al-acetat-nitrat (v. naprijed). Uparivanjem dušično kisele otopine može se dobiti kristalizirani  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , rompski, bezbojni kristali koji se raskvasuju, topljivi su u vodi, alkoholu, acetonu, dušičnoj kiselini i sumporougljiku. — *Aluminijev oksalat*,  $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ , taloži se otopinom amonijeva oksalata iz otopine amonijeva sulfata. Služi kao močilo u tisku tekstila. — *Aluminijev rodanid*,  $\text{Al}(\text{CNS})_3$ , dobiva se u otopini dvostrukom izmjenom aluminijeva sulfata s kalcijevim ili barijevim rodanidom. Otapanjem aluminijeva hidroksida u takvoj otopini dobiva se otopina bazičnog rodanida, koja služi u bojadisarstvu kao močilo u slučajevima kad je potrebna odsutnost i najmanjih tragova željeza: zbog poznate crvene boje koju daje rodan-ion i s tragovima feri-iona, bezbojnost otopine je garancija za odsutnost željeza. — *Aluminijev salicilat*, dobiven otapanjem svježe taloženog aluminijeva hidroksida u zasićenoj otopini salicilne kiseline, bijel prašak, upotrebljava se u medicini pod imenom *salumin*. — *Aluminijevi sapuni*: Al-oleat se proizvodi djelovanjem natrijeva oleata na vrlo razrijedenu otopinu alaua. To je hladetinasta masa, netopljiva u vodi i alkoholu, topljiva u toplom eteru i petroleteru. Služi za zgušnjavanje mazivih ulja (dobivanje konsistentnih masti) i impregnaciju tkanina, papira i kože da postanu nepromočive. Na analogan se način dobiva i za iste svrhe se upotrebljava Al-palmitat. Služi također u industriji lakova i boja za matiranje, zgušnjavanje i kao sikativ, za zgušnjavanje benzina u bacačima plamena i nappalm-bombama. Al-stearat, fin bijel prah, netopljiv u vodi, topljiv u alkoholu, toplom benzinu, tetralinu, dekalinu, tetra-klorometanu, terpentinskom ulju i sl., povisuje viskozitet otapala za lakove i usporuje taloženje pigmenta u lak-bojama, dodaje se također lakovima i uljenim bojama radi matiranja. Služi i za proizvodnju konsistentnih masti i adstringentnih prašaka, dodaje

se cementu i betonu da postanu nepropusni za vodu. Al-linoleat i rezinat, tj. aluminijeve soli kiselina lanenog ulja i kolofonija, upotrebljavaju se također za impregniranje, ali prvenstveno kao sikativi u industriji boja i lakova i za matiranje. — *Za aluminijeve silikate i alumosilikate v. Silikati*. — *Aluminijev sulfid*,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ , bezbojne iglice svilenasta sjaja, nastaje kad se pare sumpora vode preko usijanog aluminija ili kad se zapali smjesa aluminija i sumpora. S vodom (već vlagom zraka) razvija sumporovodik, pa se stoga dodaje nekim smjesama za trovanje glodavaca u poljima i sl. (rodenticidima). — *Aluminijev tanat*, bazični, pod imenom *multanin* služi u medicini kao crijevni adstringens. — *Aluminijev tartarat*,  $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , u prirodi se nalazi u likopodiju, proizvodi se otapanjem svježe taložena aluminijeva hidroksida u zasićenoj otopini vinske kiseline; služi u bojadisarstvu kao močilo.

Za organo-aluminijске spojeve v. *Alkilacija i Organo-metalni spojevi*.

R. Z. i R. Py.

**ALUMINIJUM**, tehnički metal koji je zbog svojih dragocinskih osobina za kratko vreme po proizvedenoj količini stao na drugo mesto među tehničkim metalima. Te su osobine aluminijuma: mala specifična težina, dobra provodljivost za elektriку i toplotu, visoka reflektivnost za svetlost i zračenje, visoka čvrstoća njegovih legura i dobra otpornost prema atmosferi. Aluminijum i njegove legure upotrebljivi su i za livenje i za gnječenje, a mogu se i lako obrađivati uz skidanje strugotine. Zbog tih osobina aluminijum i lake legure upotrebljavaju se na široko za avione, automobile i kamione, za željezničke vagonе i u brodogradnji; dalje za električne provodnike, u domaćinstvu, naročito za sprave za kuvanje i pranje, za sudove i ambalažu i sl. O aluminijumu kao hemijskom elementu v. *Aluminijski spojevi*.

**Historijal.** Englez Humphry Davy pokušavao je oko 1807, ali bez uspeha, da iz »zemlje koju su nazivali *almina* (prema lat. *alumen* alau) izdvoji metalni element čije je prisustvo u njoj pretpostavljao i koji je prema njoj nazvao *aluminum*. Tek 1825 uspeo je Danac Hans Chr. Ørsted izdvojiti malo poznatog metala iz njegova hlrida pomoću kalijum-amalgama. Nemaц Friedrich Wöhler nastavio je 1827 Ørstedove eksperimente, ali tek 1845 uspeo je izdvojiti male kuglice duktilnog metala. Francuz Henri Sainte-Claire Deville izdvojio je električnom strujom 1854 iz dvojnog hlrida aluminijuma i natrijuma aluminijum u većim količinama, a slične uspehe imao je istovremeno i Nemaц Robert Bunsen. Deville je zainteresirao za novi metal Napoleona III, koji je istraživanje finansijski pomogao. Na svetskoj izložbi 1855 »srebro iz gline« predstavljeno je širokoj publici. Ste.-Claire Deville je bio prvi koji je upotrebio kao rastvarač za aluminijum-oksид mineral kriolit sa Groenlanda. Ste.-Claire Deville i Le Chatelier našli su i *sinterni postupak* dobivanja aluminijum-oksida iz boksitа.

Kad je Werner Siemens 1866 pronašao dinamо-машину, omogućena je upotreba struje proizvoljnog naponа i jačine i time ubrzan napredak elektro-metalurških postupaka. Godina 1886 smatra se za početak moderne aluminijске industrije: tada su Francuz Paul T. Héroult i Amerikanac Charles M. Hall, nezavisno jedan od drugog, objavili postupak dobivanja aluminijuma elektro-litičkim putem iz rastopljenog rastvora aluminijum-oksida u kriolitu, postupak po kome se dobiva i danas sav aluminijum. Malo kasnije, 1889, objavio je Austrijanac F. J. Bayer mokri postupak izdvajanja aluminijum-oksida iz boksitа dejstvom kaustične sode. I taj postupak upotrebljava se sa nekim modifikacijama još i danas.

U narednim godinama proizvodnja aluminijuma brzo je rasla. Sagradene su nove tvornice u Švajcarskoj, Nemačkoj i Vel. Britaniji. Aluminijumski lim za krovove, sude za kuvanje, liveni predmeti, delovi prvih aviona i dirizabla, delovi automobila itd. upotrebljavani su već početkom ovog veka.

Mala čvrstoća aluminijuma ograničavala je njegovu upotrebu. Ali naskoro su pronašli da se može postići mnogo veća čvrstoća dodavanjem drugih metala legiranjem. God. 1906 pronašao je Alfred Wilm leguru *duralumin*, koja može dostići čvrstoću čelika. Duralumin i slične legure omogućile su brzi razvoj avijacije. 1918 pronađene su legure Al-Cu-Ni, koje su čvrste u toplom stanju, i legure Al-Mg-Si. God. 1921 pronašao je Pacz etektičnu leguru za livenje, *silumin*. *Alđrey*, čvrsta legura za električne vodove, upotrebljena je prvi put 1924.

Elektrolitičku rafinaciju aluminijuma pronašao je W. Hoopes oko 1901, a A. G. Betts je 1905 našao kako treba u čeliji za rafinaciju regulisati specifičnu težinu anodne legure i elektrolita. Dobijen metal sadržava najmanje 99,99% Al, pa se upotrebljava za naročite svrhe.

U narednim decenijama postupci dobivanja, a naročito preradivanja dopunjavani su sve više, tako da je proizvodnja aluminijuma porasla od 7,3 kt u 1900 na 580 kt 1938. God. 1960 svetska proizvodnja aluminijuma premašila je 4,5 Mt.

**Fizičke osobine.** Aluminijum ima kristalnu strukturu površinski centrirane kocke. Odstojanje u mreži je  $4,413 \cdot 10^{-8}$  cm, tvrdoća po Mohsovoj skali 2,9. Tehnički odn. trgovački aluminijum dobijen elektrolitičkim postupkom Héroult-Hall sadrži 99,0-99,9% Al, obično ~ 99,5%. Glavne primese su železo i silicijum; one dolaze iz aluminijum-oksida, anoda i elektrolita. Te primese nisu uvek štetne, jer čine aluminijum čvršćim. Elektrolitski rafinirani aluminijum, koji sadrži do 99,998% Al, a najmanje 99,990%, naziva se i *rafinal*. Najčišći aluminijum svetao je kao srebro, trgovački ima zbog primese železa i silicijuma malo modrikast odsev.

Fizičke osobine zavisne su donekle od stupnja čistoće metala i od načina obrade. *Specifična masa* najčistijeg aluminijuma je 2,698 g/cm<sup>3</sup> (na 20°), a presovanog ili vučenog tehničkog alu-