

półszlachetne, poświęcimy więcej miejsca technicznym metodom ich otrzymywania, opisowi własności ich stopów użytkowych, a poczęści i związków chemicznych, posiadających większe znaczenie bądź teoretyczne, bądź też praktyczne. Wreszcie omawiając metale szlachetne, zwrócimy główną uwagę na ich stopy użytkowe oraz na pewne kategorie związków interesujących pod względem teoretycznym.

3. STOPY METALICZNE.

Przechodząc do szczegółowego omówienia metali, należy zapoznać się nieco dokładniej z charakterem stopów metalicznych oraz t. zw. związków metalicznych, mających duże znaczenie praktyczne w metalurgii.

A. Wzajemna rozpuszczalność metali w stanie ciekłym. W stanie ciekłym metale posiadają te same cechy, które poznaliśmy w rozdziale, poświęconym ciekłym mieszaninom (t. I, str. 57): mogą się rozpuszczać wzajemnie w stosunkach nieograniczonych lub też w stosunkach ograniczonych, zależnie od temperatury. W obu przypadkach tworzą one mieszaniny jednorodne czyli roztwory. Jeśli np. stopimy w probówce z trudnotopliwego szkła pewną ilość ołowiu ($t_f = 327^\circ$) i będziemy do niej dodawali coraz większe ilości cyny ($t_f = 332^\circ$), to zawsze otrzymamy ciecz jednorodną, ponieważ metale te rozpuszczają się wzajemnie w stanie ciekłym w dowolnych stosunkach.

Gdybyśmy natomiast dodawali cynku ($t_f = 439^\circ$) do stopionego ołowiu, to zauważylibyśmy, że już po dodaniu niewielkiej ilości cynku, ciecz rozdziela się na dwie warstwy: dolna cięższa warstwa zawierać będzie ołów, w którym rozpuści się nieco cynku, górna zaś lżejsza składać się będzie z cynku, w którym rozpuści się nieco ołowiu.

W miarę wzrostu temperatury rozpuszczalność cynku w ołowiu, zarówno jak i rozpuszczalność ołowiu w cynku stale wzrasta, po osiągnięciu pewnej temperatury, zwanej krytyczną temperaturą rozpuszczalności (nieco powyżej 900°), obie te ciecze metaliczne rozpuszczają się będą wzajemnie we wszelkich stosunkach.

Według badań doświadczalnych Springa i Romanowa skład obu współistniejących warstw ciekłych (nasyconego roz-

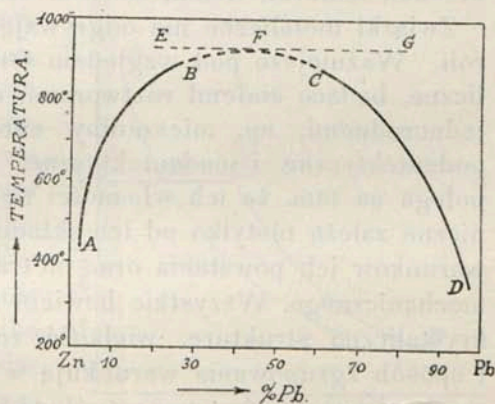
tworu cynku w ołowiu oraz nasyconego roztworu ołowiu w cynku) zmienia się w miarę wzrostu temperatury w następujący sposób:

TABLICA 9.

Wzajemna rozpuszczalność ołowiu i cynku.

Temperatura	Warstwa dolna		Warstwa górna	
	% Pb	% Zn	% Pb	% Zn
334	98,8	1,2	—	—
419	—	—	1,5	98,5
450	92,0	8,0	—	—
475	91,0	9,0	2,0	98,0
514	89,0	11,0	3,0	97,0
584	86,0	14,0	5,0	95,0
650	83,0	17,0	7,0	93,0
780	79,0	21,0	10,0	90,0
800	75,0	25,0	14,0	86,0
900	59,0	41,0	25,5	74,5

Jeśli przedstawimy graficznie skład obu warstw w prostokątnym układzie współrzędnych, w którym odcięte będą wyrażały skład współistniejących warstw ciekłych, a rzędne odpowiednie temperatury, — to otrzymamy dwie krzywe *AB* i *CD*, zlewające się z sobą w punkcie *F*, znajdującym się nieco powyżej 900° i stanowiącym »krytyczny punkt rozpuszczalności«. Powyżej tego punktu oba metale ciekłe rozpuszczają się więc wzajemnie we wszelkich stosunkach, — poniżej zaś temperatury krytycznej tylko w stosunkach ograniczonych.



Rys. 9.

Wzajemna rozpuszczalność cynku i ołowiu
podł. Springa i Romanowa.

Ponieważ roztwory stopionych metali są podobne do innych ciekłych roztworów, przeto i prawa ilościowe, wyprowadzone przez van't Hoffa dla rozcieńczonych roztworów, stosują się w pełni także i do rozcieńczonych roztworów metalicznych.

B. Wzajemna rozpuszczalność metali w stanie stałym i powstawanie związków metalicznych. Metale mogą wzajemnie się rozpuszczać nie tylko w stanie ciekłym, lecz również i w stanie stałym. Tworzą one wtedy t. zw. »roztwory stałe«, czyli kryształy mieszane. W stanie stałym mogą się one również rozpuszczać wzajemnie w stosunkach nieograniczonych lub ograniczonych, a nawet zupełnie się nie rozpuszczać. Poza tem mogą się łączyć ze sobą chemicznie w stosunkach stechiometrycznych, tworząc istotne związki chemiczne, zwane związkami metalicznymi. W ten sposób powstają układy, będące z punktu widzenia fizyko-chemicznego albo mieszaninami, lub też związkami metalicznymi.

Związki metaliczne różnią się pod wieloma względami od innych zwykłych związków chemicznych. Przedewszystkiem wykazują one wielkie podobieństwo do czystych metali, są bowiem, podobnie jak metale, nieprzezroczyste, posiadają połysk metaliczny i są naogół dobrymi przewodnikami ciepła i elektryczności. W pewnej mierze przejście od związków heteropolarnych do związków metalicznych stanowią połączenia metali z niektórymi metaloidami, zwłaszcza węgliki, krzemki, arsenki, fosforki, tlenki, siarczki oraz selenki.

Związki metaliczne nie odgrywają w technice poważniejszej roli. Ważniejsze pod względem technicznym są stopy metaliczne, będące stałymi roztworami, albo też mieszaninami niejednorodnymi, np. mieszaniny eutektyczne lub mieszaniny podeutektyczne i nadeutektyczne. Ich doniosłość praktyczna polega na tem, że ich własności fizyczne, a zwłaszcza mechaniczne zależą nie tylko od ich składu chemicznego, ale także od warunków ich powstania oraz od traktowania termicznego oraz mechanicznego. Wszystkie bowiem stopy metaliczne posiadają krystaliczną strukturę, wielkość zaś kryształów, ich rodzaj i sposób zgrupowania warunkują w znacznej mierze własności mechaniczne stopów, w szczególności ich twardość, sprężystość, ciągliwość i t. p.

Poznanie charakteru i przyrody stopów metalicznych następcza znaczne trudności techniczne. Dlatego też zaczęło się ono rozwijać dopiero w ostatniej ćwierci ubiegłego stulecia. Zwykle metody chemiczne i analityczne nie prowadzą przeważnie do pożądanego celu. Dopiero badania nad termicznym zachowaniem się stopów, poznanie ich własności elektrycznych, ich

budowy mikroskopowej oraz zastosowanie teorii faz rzuciły światło na charakter i istotę tych układów.

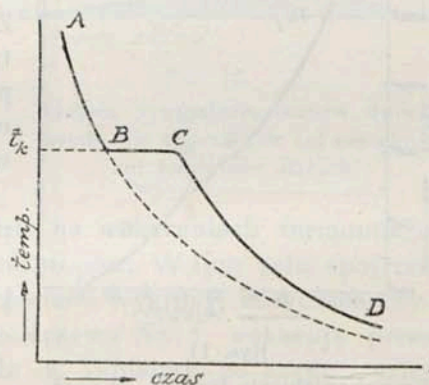
Głównymi metodami, stosowanymi do poznania fizyko-chemicznej natury stopów, są metody termiczne oraz metody mikroskopowe, którym wypada tu poświęcić słów kilka.

C. Analiza termiczna. Analiza termiczna opiera się na zasadzie, która głosi, że zarówno wszelkie procesy chemiczne, jak i zmiany stanu skupienia, przemiany alotropowe, polimorficzne i t. d. są zawsze połączone ze zmianami zasobu energii chemicznej i przejawiają się w wydzielaniu ciepła lub jego pochłanianiu z otoczenia.

Wielkość tych efektów cieplnych może być zmierzona za pomocą metod kalorymetrycznych, wtedy zwłaszcza, gdy są one dość znaczne, a sama przemiana chemiczna odbywa się w tempie dostatecznie szybkim. Naogół jednak pomiary kalorymetryczne są dość trudne i kłopotliwe w wykonaniu i wymagają kosztownych urządzeń i aparatów, dostępnych tylko dla specjalnych pracowni termochemicznych.

O wiele łatwiejsze i dostępne jest natomiast samo stwierdzenie istnienia przemian fizyko-chemicznych, połączonych z efektami cieplnymi, oraz oznaczenie temperatur, w których przemiany te się odbywają. Dotyczy to w szczególności przemian odwracalnych, jak np. zmiany stanu skupienia albo przemiany alotropowe i polimorficzne. Wystarczają do tego badania szybkości ochładzania albo szybkości ogrzewania badanych układów zapomocą termometrów zwykłych lub elektrycznych.

W pierwszym tomie była już mowa o tem, że temperatury krzepnięcia zarówno jednorodnych substancyj, jak i mieszanin dają się najdokładniej oznaczać z przebiegu krzywych ochładzania albo z krzywych ogrzewania tych układów (t. I, str. 19). Jeśli zbadamy szybkość ochła-



Rys. 10.

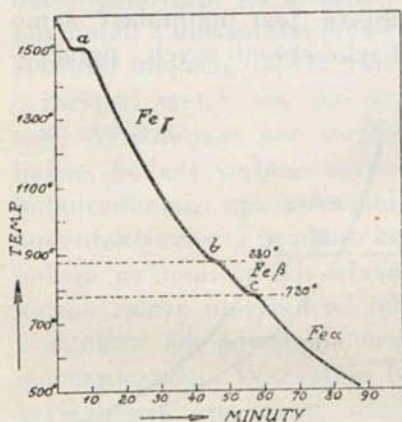
Krzywa oziębiania stopionego metalu.

dzania się jakiejkolwiek substancji jednorodnej, ogrzanej powyżej temperatury topnienia, i wyniki tych obserwacji przedstawimy w prostokątnym układzie współrzędnych, którego odcięte wyrażają czas, rzędne zaś temperatury, to otrzymamy wykres, przedstawiony na rys. 10, składający się z krzywej załamanej $ABCD$, przebiegającej na odcinku BC równolegle do osi odciętych. Taki kształt krzywej ochładzania tłumaczy się tem, że w chwili, gdy temperatura cieczy opadnie do temperatury krzepnięcia, z fazy ciekłej wydzielają się kryształy. Ciepło zaś krzepnięcia, towarzyszące temu procesowi, utrzymuje temperaturę układu na tym samym poziomie, dopóki cała ilość cieczy nie skrzepnie.

Z wykresu tego wynika, że wskutek zachodzącej przemiany stanu skupienia zasób ciepły układu ulega raptownej zmianie skokowej.

Zapomocą termometrycznej metody można oznaczać dokładnie nie tylko temperatury krzepnięcia, ale także temperatury przemian alotropowych, jakim ulegają niektóre pierwiastki w stanie stałym. Żelazo np. występuje w trzech odmianach alotropowych, zwanych zazwyczaj α —, β — oraz γ —ferrytem. Z nich jedynie α —ferryt jest trwały w zwykłej temperaturze, podczas gdy β — i γ —ferryt mogą występować trwale tylko w temperaturach wyższych.

Załączony wykres przedstawia przebieg krzywej ochładzania czystego stopionego żelaza. Na krzywej tej występują trzy odcinki poziome: pierwszy, najdłuższy a w temperaturze 1500° odpowiada temperaturze krzepnięcia, drugi, znacznie krótszy b



Rys. 11.

Krzywa oziębiania ferrytu: a : punkt krzepnięcia; b i c : punkty przemiany.

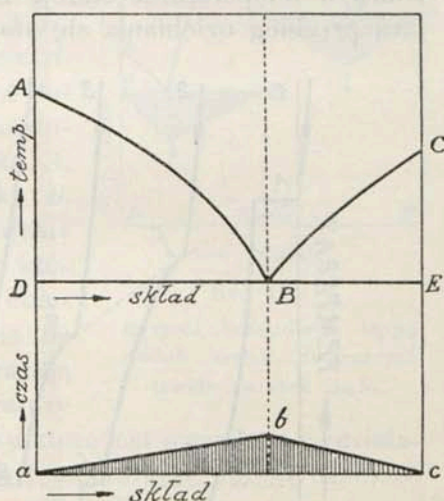
w temperaturze 880° odpowiada przemianie γ —ferrytu na β —ferryt, wreszcie trzeci, jeszcze krótszy c w temperaturze 780° odpowiada przemianie β —ferrytu na γ —ferryt.

⊗ Metoda termiczna oddaje nieocenione usługi w badaniach układów dwu- i wieloskładnikowych. W tomie pierwszym na

str. 63 podaliśmy wykres temperatur krzepnięcia roztworu w zależności od ich stężenia, dotyczący tego najprostszego przypadku, kiedy oba składniki nie tworzą ani stałych roztworów ani połączeń chemicznych. Śród stopów metali przypadek tego rodzaju powtarza się dość często. Wówczas krzywa, przedstawiająca zależność temperatur krzepnięcia stopów od ich składu, posiadać będzie kształt linii łamanej $A B C$ przedstawionej na rys. 12. Punkt A oznacza temperaturę topnienia czystego metalu E , punkt C oznacza temperaturę topnienia czystego metalu C , punkt B zaś jest punktem »eutektycznym« (por. t. I, str. 64). Dolna krzywa $a b c$ wskazuje czas zatrzymania się termometru podczas krystalizacji eutektyku stopów obu metali A i B . ☒

☒ Ponieważ metale i ich stopy są nieprzezroczyste, przeto moment krystalizacji nie może być zauważony bezpośrednio. Termometr jednakże zastępuje w pewnym stopniu oko badacza, a nawet powiada więcej, niżby gołym okiem można było zauważyć. Zastanówmy się,

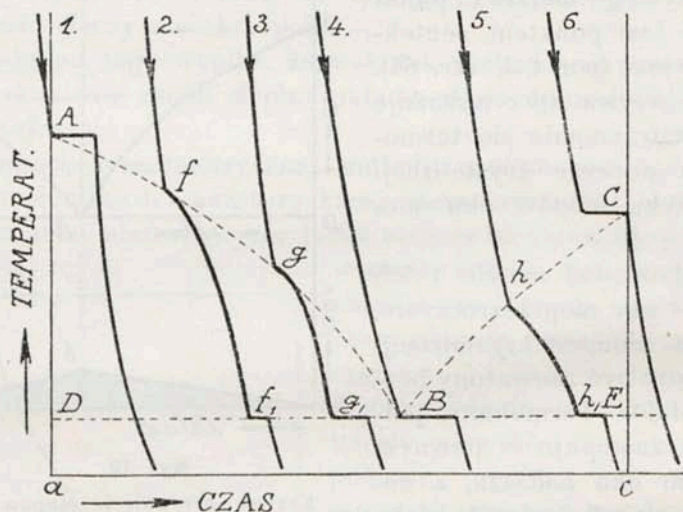
w jaki sposób odbijać się będzie na wskazaniach termometru krzepnięcie czystych metali i ich stopów. W tym celu spojrzeć należy na rys. 13, w którym podano wykresy, dotyczące czystych metali oraz ich stopów. Krzywa Nr. 1 wskazuje przebieg oziębiania czystego metalu A . Widzimy, że krzywa oziębiania wykazuje tylko jeden punkt zatrzymania się termometru, odpowiadający poziomemu odcinkowi A . Krzywa 2 natomiast, wskazująca przebieg oziębiania stopu A i C , zawierającego znaczny nadmiar metalu A , wykazuje dwa punkty zatrzymania się termometru: punkt f , w którym rozpoczyna się krystalizacja i zaczyna się wydzielać metal A w stanie stałym, i punkt f_1 , w którym wydziela się mieszanina eutektyczna



Rys. 12.

Krzywa krzepnięcia stopów dwóch metali, nie tworzących ani związków ani roztworów stałych.

obu metali. Na krzywej 3, dotyczącej stopu, zawierającego większą ilość metalu C , zauważymy znów dwa punkty: g i g_1 . Pierwszy wskazuje na początek krystalizacji, drugi zaś odpowiada, jak i punkt f_1 , krystalizacji eutektyku. Krzywa 4 wskazuje na przebieg oziębiania stopu eutektycznego. Stop taki wykazuje tylko jedną temperaturę zatrzymania się termometru, odpowiadającą poziomemu odcinkowi B . W tej temperaturze krystalizacja eutektyku rozpoczyna się i przebiega do końca w temperaturze stałej. Dalej mamy krzywą 5, wskazującą przebieg oziębiania się stopu, w którym metal C znajduje



Rys. 13.

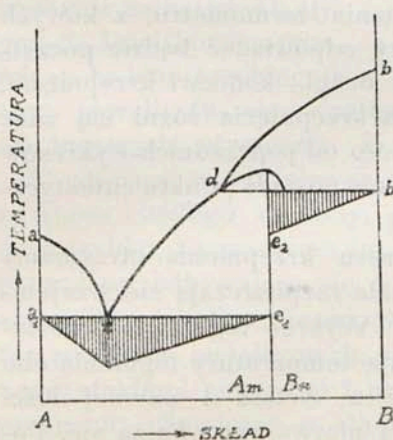
Krzywe oziębiania czystych metali i ich stopów, nie tworzących ani związków ani stałych roztworów.

się w nadmiarze: w punkcie h zaczyna krystalizować metal C , w punkcie h_1 zaś odbywa się krystalizacja eutektyku. Wreszcie 6 jest krzywą oziębiania czystego metalu C , który krzepnie całkowicie w stałej temperaturze, odpowiadającej poziomemu odcinkowi C . ☒

☒ W ten sposób krzywe oziębiania 1—6 podają nam nie tylko temperatury, w których krzepnięcie się rozpoczyna i kończy,—ale również przeciąg czasu, podczas którego trwa krystalizacja eutektyku. Czas ten równa się zero dla czystych metali, w stopach zaś jest tem dłuższy, im bliższy jest skład stopu do składu eutektyku. W punkcie eutektycznym B

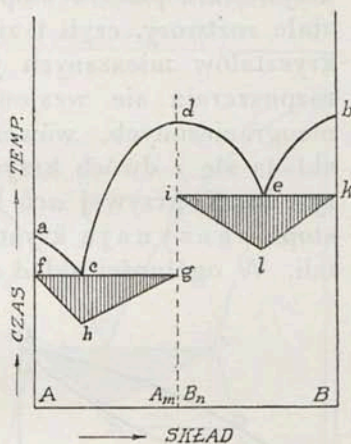
osiąga on maximum. Jeżeli teraz w wykresie czas wydzielania się eutektyku z różnych stopów odłożymy wzdłuż osi rzędnych, odkładając jednocześnie skład stopów wzdłuż osi odciętych, to otrzymamy trójkąt zakreskowany abc , podany w dolnej części wykresu na rys. 12. ☒

☒ Dalszy wykres, przedstawiony na rys. 14, ilustruje krzywą krzepnięcia stopów dwóch metali A i B , które tworzą związek chemiczny A_mB_n z wyraźną temperaturą topnienia d . W tym przypadku temperatura topnienia związku zostaje obniżona zarówno przez dodanie składnika A , jakoteż przez dodanie składnika B . W wyniku tych obniżen otrzymujemy dwa punkty eutektyczne c i e , którym odpowiadają dwie linie eutektyczne fcg i iek . Zbudowane na nich trójkąty fgh i ikl wykazują czas zatrzymania się temperatury podczas wydzielania się eutektyku które jest wywołane wydzielaniem ciepła krzepnięcia stopu w temperaturze eutektycznej. ☒



Rys. 15.

Krzywa krzepnięcia stopów dwóch metali, tworzących związek A_mB_n , ulegający rozkładowi poniżej temperatury topnienia.



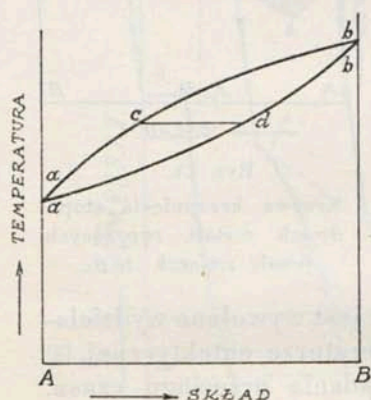
Rys. 14.

Krzywa krzepnięcia stopu dwóch metali, tworzących trwały związek A_mB_n .

☒ Badania przeciągu czasu, jaki trwa zatrzymanie się temperatury podczas oziębiania stopu w temperaturze eutektycznej, oddaje bardzo cenne usługi wówczas, gdy chodzi o oznaczenie składu takiego związku chemicznego A_mB_n , który ulega już rozkładowi poniżej temperatury topnienia. Ten przypadek zilustrowany jest na wykresie, przedstawionym na rys. 15. Temperatura topnienia w tym przypadku oznaczyć się nie daje, ponieważ znajduje się ona powyżej punktu przemiany d . Można natomiast oznaczyć skład

związku z odciętej punktu e_2 , odpowiadającego wierzchołkowi trójkąta db_1e_2 . ☒

☒ W uzupełnieniu powyższych wykresów podajemy jeszcze krzywe krzepnięcia stopów, których składniki A i B tworzą stałe roztwory, czyli t. zw. kryształy mieszane. Jeżeli szereg kryształów mieszanych jest nieprzerwany, czyli oba metale rozpuszczają się wzajemnie w stanie stałym w stosunkach nieograniczonych, wówczas wykres temperatur krzepnięcia składa się z dwóch krzywych acb i adb , przedstawionych na rys. 16. Na krzywej acb leżą temperatury, w których z ciekłego stopu z a c z y n a j ą krystalizować kryształy mieszane obu metali. W ogólności skład tych kryształów będzie inny, niż skład



Rys. 16.

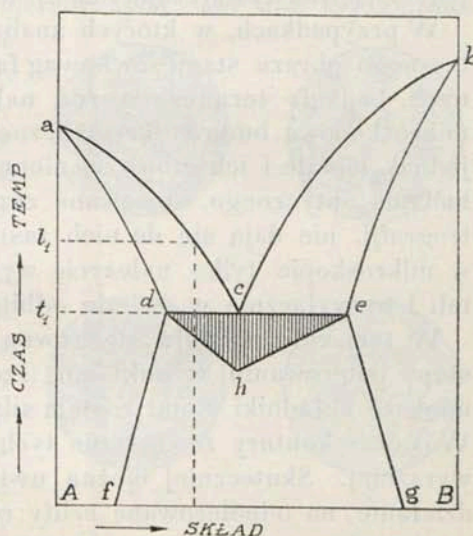
Krzywa krzepnięcia stopów dwóch metali, tworzących nieprzerwany szereg roztworów stałych.

ciekłego stopu. Wskutek tego skład cieczy stale się będzie zmieniał w miarę postępu krystalizacji, i to w ten sposób, że temperatura krzepnięcia stopu stale się będzie obniżała. Wobec tego proces krystalizacji, który się rozpoczął na krzywej acb , dobiega do końca na krzywej adb , wskazującej końcowe temperatury krzepnięcia. Na krzywych oziębiania zaś zauważyć się dadzą dwa punkty zatrzymania termometru, z których pierwszy odpowiadać będzie początkowi, a drugi—końcowi krzepnięcia. Wykres krzepnięcia różni się więc zasadniczo od poprzednich wykresów tem, że nie posiada punktu eutektycznego. ☒

☒ Wreszcie ostatni typ wykresu krzepnięcia otrzymamy w tym przypadku, kiedy oba metale rozpuszczają się wzajemnie w stosunkach ograniczonych. Wykres tego typu przestawiliśmy na rys. 17. a i b oznaczają temperatury topnienia obu składników. Przez rozpuszczenie w metalu A pewnej ilości metalu B temperatura krzepnięcia pierwszego obniża się. Początkowa temperatura krystalizacji stopu znajduje się na linii ac . Ponieważ oba składniki tworzą roztwór stały, przeto — wobec niewielkiej ilości składnika B — proces krystalizacji zakończy się w temperaturze, znajdującej się na krzywej ad . Podobnież

stopu, zawierające znaczny nadmiar metalu *B*, zaczynają krzepnąć na krzywej *bc* i kończą krystalizację na krzywej *be*. Punkty *d* i *e* odpowiadają nasycenym roztworom stałym: punkt *d* odpowiada nasycenemu roztworowi metalu *B* w *A*, punkt *e* zaś — nasycenemu roztworowi metalu *A* w metalu *B*. Pomiedzy *d* i *e* mamy więc mieszaniny eutektyczne, składające się z dwóch faz stałych, których skład odpowiada obu punktom *d* i *e*. ☒

D. Analiza mikroskopowa. Analiza termiczna daje dokładny obraz równowag fazowych, zachodzących w stopach, tylko w tych przypadkach, gdy badane przemiany połączone są ze znacznymi efektami cieplnymi oraz przebiegają w tempie dostatecznie szybko, by się mogły ujawnić wyraźnie na krzywych stygnięcia. Jeżeli bowiem przemiany badane przebiegają



Rys. 17.

Krzywa krzepnięcia stopów dwóch metali, rozpuszczających się wzajemnie w stanie stałym w stosunkach ograniczonych.

zbyt powoli, to nie występują one dostatecznie wyraźnie na krzywych stygnięcia i nieraz całkowicie się zacierają.

Nie dotyczy to właściwych procesów krzepnięcia, czyli przejść ze stanu ciekłego w stały, ponieważ procesy te przebiegają dość szybko, i towarzyszą im znaczne efekty cieplne. Natomiast przemiany, odbywające się w stanie stałym, jak np. przemiany alotropowe i polimorficzne, rozpad kryształów mieszanych lub też związków metalicznych, są zazwyczaj połączone z nieznacznymi efektami cieplnymi i przebiegają, podobnie jak wszelkie przemiany chemiczne w stanie stałym, w tempie naogół bardzo powolnym. Dlatego też nie dają się one stwierdzić zapomocą obserwacji termometrycznych.

Z tego względu wyniki analizy termicznej wymagają zazwyczaj kontroli i sprawdzenia zapomocą innych metod fizyko-chemicz-

nych. Jako uzupełnienie danych termicznych można stosować badania przewodnictwa elektrycznego stopów, oznaczenia ich potencjałów roztwórczych i t. p. Badania te są jednak dość mozolne i trudne do wykonania. Poza tem niezawsze dają one wyniki jednoznaczne, wystarczające do rozstrzygnięcia kwestyj zawitych.

W przypadkach, w których analiza termiczna nie daje dostatecznego obrazu stanu równowag fazowych w stopach metalicznych, badania termometryczne należy uzupełniać obserwacją mikroskopową budowy krystalicznej stopów stałych. Ponieważ jednak metale i ich stopy są nieprzezroczyste, przeto metody badania optycznego, stosowane zazwyczaj w mineralogii i petrografii, nie dają się do nich zastosować. Można więc badać w mikroskopie tylko należycie wygładzoną powierzchnię metali i to wyłącznie w świetle odbitem.

W tym celu poddaje się równą powierzchnię metalu albo stopu polerowaniu wypukłemu (rzężbowemu), wskutek czego miększe składniki stopu zostają silniej starte, aniżeli twardsze. Wówczas kontury zewnętrzne tych składników zarysowują się wyraźniej. Skuteczniej można uwidocznić te składniki przez działanie na odpolerowane szlify różnymi odczynnikami chemicznymi, np. roztworami kwasów, soli lub też roztworami jodu. Odczynniki te nadgryzają i trawią w różnym stopniu różne składniki stopu i udzielają im różnych zabarwień, uwiadczniając w ten sposób ich kontury i budowę.

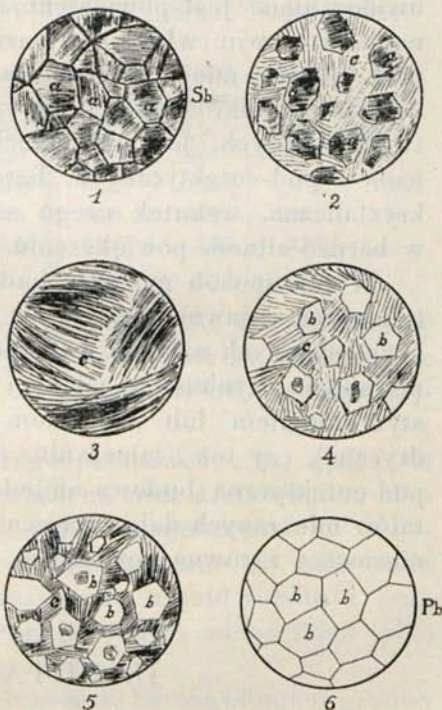
Jak już uprzednio wspomnieliśmy, wszystkie metale wykazują bardzo wyraźne temperatury krzepnięcia. Wynika to z tego, że podczas krzepnięcia wydzielają się one zawsze w stanie krystalicznym. Jeśli będziemy ochładzać jakikolwiek stopiony metal, to wydzielają się podczas krzepnięcia kryształy. Po całkowitem skrzepnięciu otrzymujemy jednolitą zwartą masę mniejszych i większych jednorodnych kryształków. Badając dobrze odpolerowaną powierzchnię takiego jednorodnego metalu pod mikroskopem, ujrzymy przeto przekroje poszczególnych kryształków, stykających się ze sobą, pod postacią mniej lub bardziej prawidłowych wieloboków. Na rys. 18 przedstawione są zdjęcia obrazów mikroskopowych dwóch metali: antymonu i ołowiu oraz ich stopów. Obraz Nr. 1 podaje widok powierzchni czystego antymonu, obraz zaś 6-ty przedstawia powierzchnię czystego ołowiu. Budowa powierzchni czystych metali odpowiada więc tym założeniom, które powyżej były uczynione.

Podobna budowa krystaliczna wskazuje nam więc, że mamy do czynienia z czystym osobnikiem chemicznym: z czystym metalem, albo też z czystym związkiem metalicznym.

Zupełnie inne obrazy dają nam stopy dwóch metali, które nie tworzą ani związków metalicznych, ani też kryształów mieszanych. Jako przykład weźmiemy taką mieszaninę dwóch metali, której skład odpowiada punktowi eutektycznemu. Podczas krzepnięcia stopu eutektycznego oba składniki stopu (Sb i Pb) wydzielają się będą ze stopu kolejno w stanie krystalicznym. Naprzód wydzieli się niewielka ilość kryształików jednego składnika, wobec czego stop stanie się przesyconym względem drugiego składnika. Wówczas wydzieli się pewna ilość kryształików tego ostatniego, i roztwór stanie się teraz przesyconym względem składnika pierwszego, poczem wykryształowuje ponownie składnik pierwszy i t. d.

Proces krystalizacji przebiega więc periodycznie, ponieważ naprzemian wydzielają się antymon lub ołów, dopóki cała masa cieczy całkowicie nie skrzepnie. Wynikiem takiego przebiegu krystalizacji jest blaszkowata albo włóknista budowa krystaliczna stopu eutektycznego, widoczna tylko przy silnych powiększeniach. Podobną włóknistą budowę uwiadcza obraz 3 rys. 18-go: jest to budowa stopu eutektycznego antymonu i ołowiu, charakterystyczna dla wszystkich eutektyków. Znamionuje ją połysk, podobny do połysku masy perłowej.

Obraz drugi rys. 18-go uwiadcza budowę stopu, zawierającego nadmiar antymonu: łatwo odróżnić możemy kryształy



Rys. 18.

Schemat budowy mikroskopowej stopów: Sb i Pb.

antymonu, znajdującego się w nadmiarze, od włóknistej masy eutektycznej, w której te kryształy są ułożone. Obrazy 4-ty i 5-ty uwiadcniają budowę stopów, zawierających nadmiar ołowiu. Na obrazie 4-tym nadmiar ołowiu jest nieznaczny, przeważa więc włóknista masa eutektyku. Na obrazie 5-tym zaś uwiadczniona jest powierzchnia stopu, zawierającego znaczny nadmiar ołowiu: włóknista masa eutektyczna zeszła na drugi plan, główne miejsca zaś zajmują pięciokątne kryształy ołowiu.

Budowa mikroskopowa kryształów mieszanych, czyli roztworów stałych, jest, w przeciwieństwie do budowy stopów nad- i pod-eutektycznych, bardzo jednorodna oraz drobno-kryształiczna, wskutek czego staje się ona widoczna dopiero w bardzo silnem powiększeniu.

W ten sposób można z budowy krystalicznej stopów metalicznych, ujawniającej się w mikroskopie na polerowanych i wytrawionych szlifach w świetle odbitem, wnioskować, czy ma się do czynienia z czystym osobnikiem chemicznym: czystym metalem lub związkiem metalicznym (budowa poliedryczna), czy też z mieszaniną eutektyczną, względnie nad- lub pod-eutektyczną (budowa niejednorodna). Występowanie kryształów mieszanych daje się również łatwo stwierdzić, aczkolwiek niezawsze z równą pewnością.

II. POTASOWCE.

1. CHARAKTER OGÓLNY.

Potasowce, zwane dawniej metalami alkalicznymi, tworzą zwartą rodzinę pierwiastków jednowartościowych o najsilniej wyrażonym charakterze elektrododatnim. Są to metale najlżejsze, łatwotopliwe, o silnym srebrzysto-białym połysku metalicznym.

Ich stałe fizyczne ilustruje załączona tablica 10 na str. 51.

Z tablicy tej wynika, że w miarę wzrostu ciężaru atomowego potasowców wzrasta stale ich gęstość oraz objętość atomowa. Równocześnie wzrasta ich topliwość oraz lotność.

Pod względem chemicznym są to pierwiastki o charakterze wybitnie elektrododatnim. Wykazują też wielkie powinowactwo do metaloidów, zwłaszcza do chlorowców, tlenu oraz do grupy

TABLICA 10.
Własności fizyczne potasowców.

Własność	Li	Na	K	Rb	Cs
CieŜar atomowy C_{at}	6,94	23,00	39,10	85,45	132,81
Objętość atomowa V_{at}	13,0	23,7	45,3	56,1	70,4
Gęstość w st. stałym d_k	0,534	0,971	0,862	1,522	1,886
Gęstość w st. ciekłym d_c	—	0,928	0,830	—	1,827
Temperatura topnienia t_t	179°	97,9°	63,5°	39,0°	28,4°
Temperatura wrzenia t_w	1609°	877°	760°	696°	670°
Ciepło właściwe kal/gr C	0,836	0,217	0,187	0,079	0,048
Ciepło topnienia kal/gr.at Q_t	280	630	530	530	500
Potencjał normalny wolt	—3,02	—2,71	—2,92	—2,92	—

wodorotlenowej. Powinowactwo do tlenu jest tak wielkie, że rozkładają one wodę już w zwykłej temperaturze, wydzielając wodór i tworząc wodorotlenki o składzie $Me'OH$, będące naj-silniejszymi zasadami.

Pierwszy pierwiastek w szeregu potasowców, lit, zbliża się w pewnej mierze swemi własnościami oraz zachowaniem chemicznem do następnej grupy metali — wapniowców.

W przyrodzie najbardziej rozpowszechnione są sole sodu i potasu. Sole litu należą do rzadszych, a sole rubidu i cezu do niezmiernie rzadkich; występują one w niewielkich tylko ilościach.

Wszystkie potasowce oraz ich związki barwią płomień gazowy w charakterystyczny sposób. Jony wszystkich potasowców są bezbarwne. Wskutek tego prawie wszystkie ich sole są bezbarwne, i tylko sole, zawierające barwne anjony, jak sole kwasów nadmanganowego, bromowego, żelazocjanowodorowego i t. p. wykazują zabarwienie właściwe tym kwasom.

2. LIT, Li.

A. *Występowanie.* Sole litu są dosyć rozpowszechnione na powierzchni ziemi, występują jednak tylko w niewielkich ilościach. Głównymi minerałami, zawierającymi lit, są niektóre rzadsze glinokrzemiany, np. lepidolit: $KF \cdot LiF \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$, spodum: $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ oraz petalit: $(LiNaO)Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$. Poza tem sole litu występują w małych ilościach w niektórych

wodach mineralnych, np. w źródłach emskich, karlsbadzkich, kissingeńskich, marienbadzkich, truskawieckich, krynickich i t. p. Popiół niektórych roślin lądowych, w szczególności tytoniu oraz trzciny cukrowej stale zawiera niewielkie ilości soli litowych.

Lit został odkryty przez szweda Arfvedsona w r. 1817 w petalicie.

Lit metaliczny otrzymuje się zapomocą elektrolizy stopionego chlorku litu LiCl . Jest to metal srebrzysto-biały o silnym połysku metalicznym, najlżejszy ze wszystkich znanych metali. Zarówno lit, jak i jego sole barwią płomień bunsenowski na kolor karminowo-czerwony.

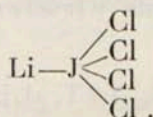
B. Związki. Ze związków litu z metaloidami jednowartościowymi zasługuje na uwagę *wodorek*, LiH . Jest to biała masa, która topi się w temperaturze 680° i posiada charakter soli.

Ważne są połączenia litu z chlorowcami ogólnego typu Me^1X . Są to sole bezbarwne, łatwo rozpuszczalne w wodzie i nie ulegające hydrolizie.

Fluorek litu, LiF jest trudniej rozpuszczalny w wodzie i pod tym względem przypomina fluorek wapnia.

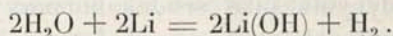
Chlorek litu, LiCl jest to sól, rozplývająca się na powietrzu, łatwo rozpuszczalna w wodzie. Z wodnych roztworów krystalizuje on z różną zawartością wody krystalizacyjnej, zależną od temperatury. Powyżej $+12,5^\circ$ wydziela się sól jednowodna $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, poniżej 10° —sól dwuwodna $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a w okolicy -25° sól trójwodna $\text{LiCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Analogiczne sole uwodnione, tworzą również *bromek* oraz *jodek* litu.

Ze stężonych wodnych roztworów jodku litu wydziela się pod działaniem gazowego chloru, sól kwasu chloro-jodowodorowego, $\text{LiCl}_4\text{J} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ o następującej budowie:

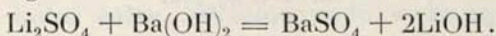


Tlen utlenia lit już w zwykłej temperaturze na *tlenek litu*, Li_2O , dający się uzyskać również przez prażenie wodorotlenku, LiOH lub węglanu, Li_2CO_3 . Znany jest również *nadtlenek*, Li_2O_2 o budowie, odpowiadającej wzorowi $\text{Li}-\text{O}-\text{O}-\text{Li}$, powstający przez działanie wody utlenionej na sole litu.

Lit rozkłada wodę bardzo energicznie w zwykłej temperaturze i wydziela wodór, tworząc *wodorotlenek*:



Wodorotlenek ten, będący zasadą niemal tak silną, jak wodorotlenek potasu i sodu, można otrzymać również przez działanie wodorotlenku baru na wodne roztwory siarczanu litu, Li_2SO_4 , według równania:



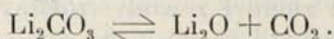
Z innych soli litu na uwagę zasługują: siarczan oraz węglan. *Siarczan litu* krystalizuje z wodnych roztworów jako $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Rozpuszczalność tej soli w wodzie wzrasta początkowo wraz ze wzrostem temperatury, a następnie maleje: 100 g H_2O rozpuszcza:

w temp.:	—20°	—5°	0°	20°	40°	60°	80°	100°
g Li_2SO_4 :	22,5	36,0	35,5	34,5	32,5	31,5	30,0	29,5

Pod tym względem zachowanie się siarczanu litu przypomina w zupełności zachowanie się siarczanu wapnia. *Węglan litu*, Li_2CO_3 jest produktem wyjściowym do otrzymywania wszystkich innych soli litu. Sól ta rozpuszcza się w wodzie niezbyt obficie. Rozpuszczalność jej zmniejsza się w miarę wzrostu temperatury: 100 g wody rozpuszcza:

w temp.:	0°	10°	20°	50°	100°
gr Li_2CO_3	1,51	1,39	1,31	1,17	0,725

Jeśli przeto zadać stężony roztwór chlorku litu roztworem węglanu sodu, Na_2CO_3 i następnie ogrzewać mieszaninę roztworów, wówczas wydzieli się biały osad węglanu litu, obficie rozpuszczający się w wodzie, zawierającej wolny dwutlenek węgla. Węglan litu ulega w wyższej temperaturze (poniżej 1000°) dysocjacji:



Pod tym względem przypomina zatem zachowanie się węglanu wapnia w przeciwstawieniu do zachowania się węglanów pozostałych potasowców, które ulegają dysocjacji termicznej dopiero w bardzo wysokich temperaturach.

Również i *ortofosforan litowy*, Li_3PO_4 , jest dosyć trudno-rozpuszczalny w wodzie, podobnie jak fosforan trójwapniowy, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, czem różni się od fosforanów innych potasowców.

Związki litu nie znalazły dotychczas szerszego zastosowania praktycznego. Tylko wody mineralne, zawierające sole litu, są stosowane w medycynie jako środek leczniczy przeciw artretyzmowi, jakkolwiek ich skuteczność dotąd nie została wyjaśniona teoretycznie. Z preparatów litowych znajdują zastosowanie w tym samym celu *cytrynian* i *salicylan litu*.

3. SÓD, Na.

A. *Występowanie*. Sód jest bardzo rozpowszechniony na powierzchni kuli ziemskiej. Związki sodu znajdują się:

1) w krzemianach, stanowiących główną część składową skorupy ziemskiej;

2) w postaci chlorku sodu, rozpuszczonego w źródłach mineralnych, solankach, w słonych jeziorach i wreszcie w wodzie morskiej i oceanicznej;

3) w postaci chlorku sodu stałego w pokładach soli kamiennej;

4) w postaci azotanu sodu w saetrze chilijskiej;

5) w postaci węglanu i dwuwęglanu w pewnych źródłach i jeziorach alkalicznych; z jezior tych, znajdujących się w gorącym klimacie, krystalizuje sól podwójna o składzie: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, która znana była już w starożytności i nosiła nazwę »trony« (skąd pochodzi współczesna nazwa natron);

6) w postaci kryolitu, czyli podwójnego chlorku o składzie: Na_3AlF_6 ;

7) w postaci boraksu: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (w pewnych jeziorach Ameryki Północnej) oraz w stanie stałym w Tybecie, Kalifornii i inn. miejscowościach (»tinkal«);

8) w organizmach roślinnych i zwierzęcych: rośliny pobierają sole sodowe z ziemi i z wody (rośliny wodne), zwierzęta zaś poczęści z pokarmów roślinnych, poczęści zaś w postaci soli. Chlorek sodu stanowi też zasadniczy składnik krwi i innych cieczy fizjologicznych.

Związki sodu, w szczególności chlorek oraz węglan znane były człowiekowi zdawien dawna.

B. *Sód metaliczny* został otrzymany poraz pierwszy przez Davy'ego w r. 1807 zapomocą elektrolizy stopionego wodorotlenku sodowego. Otrzymywano go dawniej technicznie przez