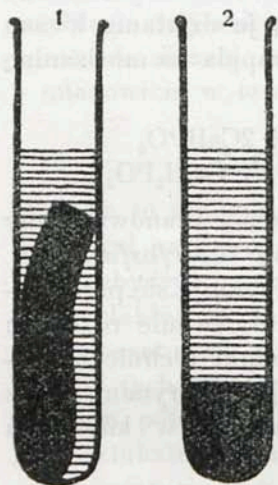


i bawelnianych (por. tom I, str. 362). Proces bielenia wykonuje się zapomocą rozcieńczonych roztworów »chlorku«, które zakwasza się niewielką ilością kwasu octowego w celu wydzielenia wolnego kwasu podchlorawego. Sam proces bielenia polega na utlenianiu barwników organicznych, zawartych w naturalnych materiałach włóknistych. Środkiem utleniającym jest



Rys. 63.

Wpływ jonów Ca^{++} na krzepnięcie krwi: probówka 1 zawiera krew zwykłą, zakrzepłą po wypuszczeniu jej z organizmu; probówka 2 zawiera krew, zadaną szczawianem amonu, który zatrzymuje proces krzepnięcia wskutek usunięcia jonów Ca^{++} .

w tym wypadku tlen »in statu nascendi«, powstający wskutek rozkładu kwasu podchlorawego. Po bieleniu materiał lub przędza musi być bardzo dokładnie przemyta, aby kwasy, pozostałe po bieleniu (np. kwas solny), zostały zupełnie usunięte. ☒

☒ *T. Szczawian wapnia, CaC_2O_4 .* Jest on trudnorozpuszczalny w wodzie i wypada z roztworów soli wapniowych wskutek dodania do nich roztworu szczawianu amonu, w postaci białego drobnokrystalicznego osadu. Ze względu na trudnorozpuszczalność i na łatwość sączenia nadaje się on doskonale do ilościowego oznaczania wapnia. Osad po przemyciu suszy się w temperaturze 105° i waży się jako sól uwodnioną: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, albo praży się i waży się CaO . ☒

☒ *U. Działanie fizjologiczne.* Wzmiankowaliśmy już wyżej, że wapń w postaci jego soli nierozpuszczalnych, np. węglanu, fosforanu, fluorku, stanowi część składową sztywnych organów roślin i zwierząt. Poza tem jednak jon Ca^{++} odgrywa ważną rolę w życiu roślin i zwierząt. Znajdujemy go więc we wszystkich sokach roślinnych i zwierzęcych. Jaką rolę jony wapnia odgrywają we krwi, wynika z nader interesujących doświadczeń Ringera nad działaniem serca żaby nazewnątrż organizmu. Jeżeli serce żaby, po wyjęciu go z ciała, przepłukiwać roztworem, posiadającym ten sam skład, jaki posiada normalna krew (mianowicie: 0,626% NaCl , 0,025% KCl i 0,25% CaCl_2), wówczas serce żaby bije dalej i może działać w ciągu 24 go-

dzin. Jeżeli natomiast wprowadzić do serca tę samą ciecz, pozbawioną jonów Ca^{++} , wtedy bicie serca ustaje. Przepłukanie zaś serca cieczą Ringera nanowo je ożywia. ☒

☒ Podobnie dodatni wpływ wywierają jony Ca^{++} na działanie mięśni. Pewne alkaloidy, jak np. weratryna zatrują mięśnie. Jeżeli np. mięsień spreparowany zanurzyć do rozcieńczonego roztworu tego alkaloidu, wówczas traci on zdolność kurczenia się pod działaniem prądów zmiennych. Przez dodanie do roztworu kilku kropel roztworu chlorku wapnia można usunąć zatrucie i wznowić pobudliwość otrutego mięśnia. ☒

☒ Rola fizjologiczna jonów Ca^{++} we krwi przejawia się w zjawiskach jej krzepnięcia. Wiadomo, że krew po wypuszczeniu jej z naczyń krwionośnych krzepnie (czyli ścina się) po krótkim czasie. Jeżeli jednak zastrzyknąć do krwi szczawianu amonu, który, jak nam już wiadomo, strąca sole wapnia, wówczas krew, pozbawiona w ten sposób jonów Ca^{++} , nie krzepnie. Doświadczenie to jest uwidocznione na rys. 63; próbówka 1 zawiera normalną krew, która zakrzepła, próbówka 2 zaś zawiera krew, zawierającą szczawian: na dnie próbówki zebrały się ciałka krwi, podczas kiedy surowica nie zakrzepła. ☒

5. CEMENTY HYDRAULICZNE.

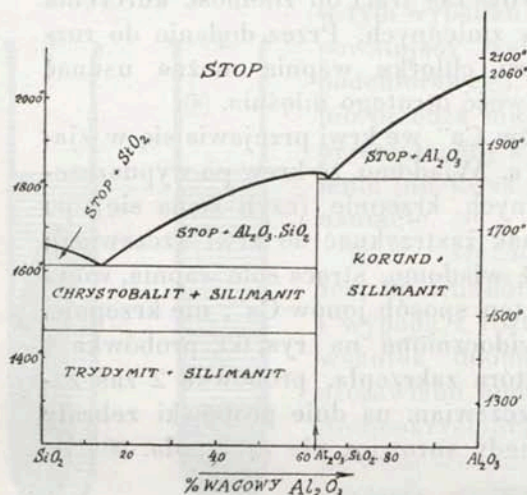
A. *Skład.* Związki wapnia z krzemionką i gliną stanowią główny składnik ważnych produktów technicznych, zwanych cementami, czyli wodnemi zaprawami.

Pod zaprawami wapiennymi rozumiemy ogólnie substancje ziemiste, zawierające w sobie wapno w stanie wolnym albo związanym, używane do spajania materiałów budowlanych. Zwykła zaprawa wapienna, którą wyżej omówiliśmy, twardnieje na powietrzu, dlatego też zwie się zaprawą powietrzną. Zaprawy, twardniejące pod wodą, zwa się zaprawami hydraulicznymi lub cementami. Gips sztukaterski oraz gips hydrauliczny należą przeto do zapraw hydraulicznych.

Cementy hydrauliczne, w szczególności cement portlandzki, otrzymuje się przez prażenie mieszaniny wapna z krzemionką oraz z gliną (w praktyce mieszaniny wapieni z gliną margłową) w odpowiednich piecach. Produkt prażenia, dokładnie sproszkowany i zarobiony wodą, tworzy ciasto dające się

z łatwością urabiać, które wskutek wiązania wody krzepnie po upływie krótkiego czasu na twardą spoistą masę.

Praktyczna znajomość cementów hydraulicznych sięga czasów rzymskich; już w pismach Witruwiusza spotykamy przepisy, dotyczące sposobu stosowania »puzzolanów« naturalnych jako zapraw hydraulicznych do wykonywania budowli podwodnych.



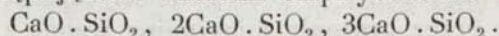
Rys. 64.

Krzywe równowag faz stałych i ciekłych w układzie: $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$.

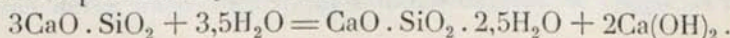
składem chemicznym cementów zapoczątkował w początkach XIX-go stulecia francuski inżynier Vicat, teorię zaś fizykochemiczną cementu portlandzkiego oraz mechanizm jego krzepnięcia z wodą wyświecił H. Le Chatelier w r. 1887.

Według poglądu Le Chateliera, opartego przeważnie na własnych badaniach mikroskopowych cementu oraz produktów jego hydratacji, głównymi składnikami cementu portlandzkiego jest krzemian trójwapniowy $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ oraz glinian trójwapniowy $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Krzemionka tworzy z wapniem trzy sole, których skład wyraża się następującymi wzorami empirycznymi:



Zpśród nich tylko ostatni, krzemian trójwapniowy, ulega hydratacji w zetknięciu z wodą, tworząc sól wodną $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ trudnorozpuszczalną w wodzie:

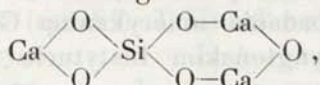


W czasach nowszych architekt angielski John Smeaton zastosował w r. 1775 poraż pierwszy cement sztuczny podczas budowy latarni morskiej w Edyston.

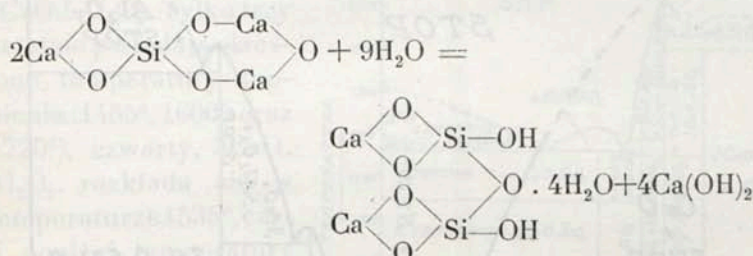
Fabrykację cementu portlandzkiego, otrzymywanego przez prażenie mieszanin wapniaków z gliną, zapoczątkowali francuzi w pierwszych latach XIX-go stulecia, poczem udoskonaili ją i rozwinęli Anglicy.

Pierwsze systematyczne badania naukowe nad

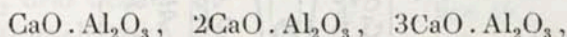
To swoiste zachowanie się krzemianu trójwapniowego daje się wytłumaczyć w ten sposób, że jest on właściwie solą zasadową kwasu ortokrzemowego:



która w zetknięciu z wodą ulega hydrolizie na sól kwaśną oraz wolną zasadę:



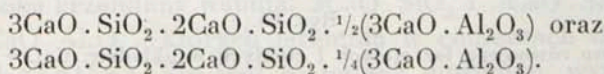
Z drugiej strony glinka, czyli Al_2O_3 jest tlenkiem o charakterze amfoterycznym, tworzy bowiem sole zarówno z silnymi kwasami, jak i z silnymi zasadami. Po stopieniu z wapnem w odpowiednich stosunkach wagowych, tworzy ona 3 różne gliniany, o składzie empirycznym:



które w zetknięciu z wodą zamieniają się na trudnorozpuszczalne sole uwodnione. Z tych trzech glinianów wapnia w cementach występuje wyłącznie glinian trójwapniowy, który tworzy sól 12-wodną:



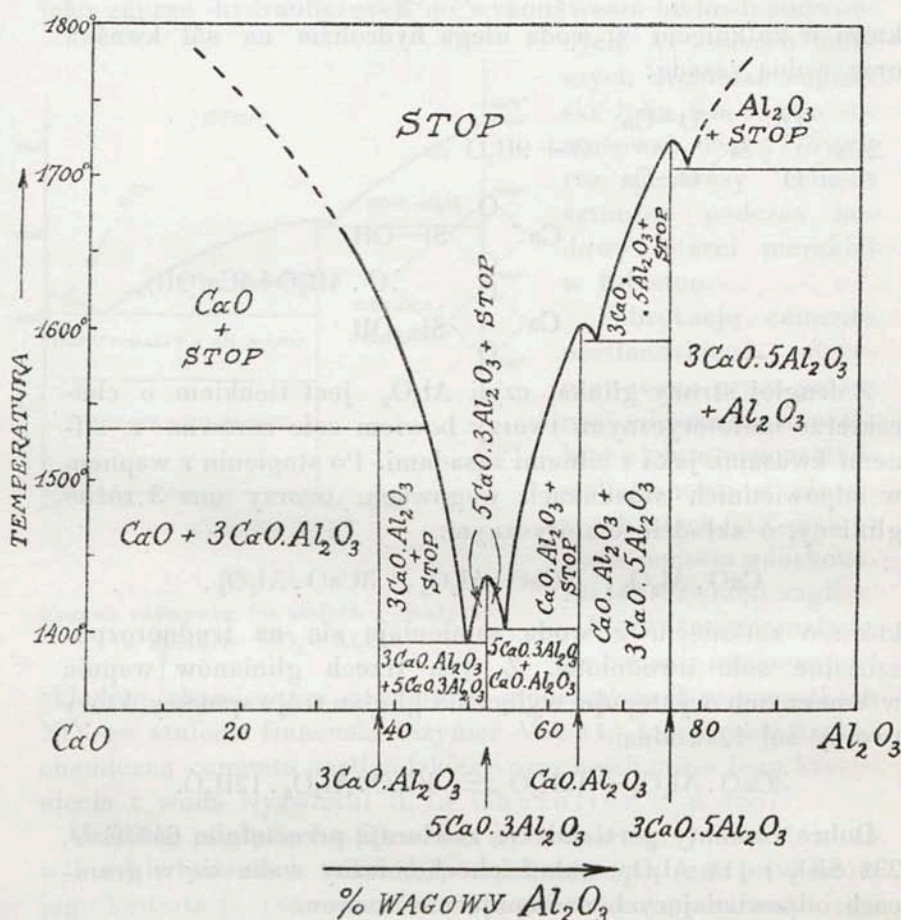
Dobre cementy portlandzkie zawierają przeciętnie: 64% CaO , 23% SiO_2 i 11% Al_2O_3 , skład ich chemiczny waha się w granicach odpowiadających następującym wzorom:



Przypuszczenie Le Chateliera, że głównymi składnikami cementów są: $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ i $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, oraz że tylko $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ odgrywa rolę zasadniczą podczas krzepnięcia cementu w wodzie, zdawało się bardzo prawdopodobne. Wszyscy niemal chemicy niemieccy, zajmujący się badaniem cementów,

wystąpili jednak przeciwko temu przypuszczeniu, kwestjonując możliwość istnienia krzemianu trójkwapiowego, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, mającego ulegać hydratacji w zetknięciu z wodą.

Dopiero nowsze badania amerykańnika G. Rankina (1915), wykonane w Waszyngtońskim Instytucie Geofizycznym nad



Rys. 65.

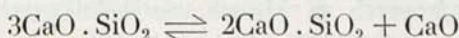
Krzywe równowag faz stałych i ciekłych w układzie: $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$.

stanami równowagi fazowej w układzie trójskładowym: $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$, wykazały słuszność poglądów Le Chateliera.

Rankin przeprowadził naprzód badania termiczne nad układami dwuskładnikowymi: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$, $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ oraz $\text{CaO} + \text{SiO}_2$, których wyniki ogólne, przedstawione na załą-

czonych wykresach, wyrażają się w sposób następujący:

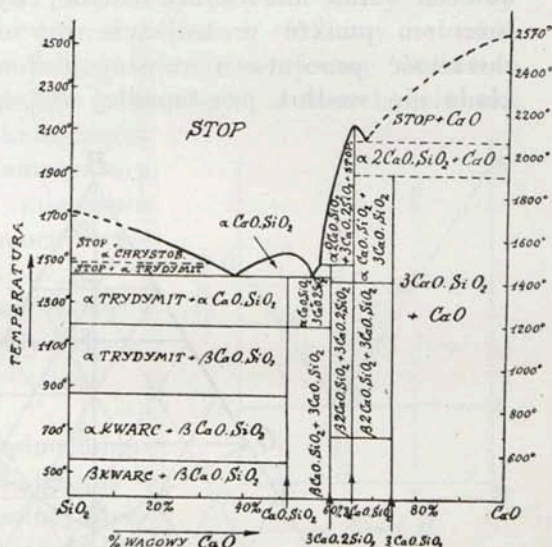
1) Al_2O_3 tworzy z SiO_2 jeden tylko związek, którego skład wyraża się wzorem stechiometrycznym $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ i który topi się w temperaturze 1816° (rys. 64). 2) Tlenek wapnia tworzy z gliną cztery związki, których skład odpowiada wzorom: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ oraz $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$. Tylko trzy ostatnie posiadają określone temperatury topnienia (1455° , 1600° oraz 1720°), czwarty, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ rozkłada się w temperaturze 1535° , czyli poniżej temperatury topnienia (rysunek 65). 3) CaO tworzy z krzemionką również cztery związki, mianowicie: $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ oraz $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, z których tylko $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ oraz $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ wykazują określone punkty topnienia (1540° oraz 2130° , rys. 66). Natomiast połączenia $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ oraz $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ rozkładają się poniżej temperatur topnienia. Rozkładowi ulega w szczególności $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$:



w temperaturze 1900° .

W układach dwuskładnikowych mogą zatem istotnie występować oba krzemiany wapnia: $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ i $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ oraz glinian $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, których istnienia w cementach doszukiwał się Le Chatelier. Nie jest to jednak dowodem wystarczającym, by sole te miały istotnie występować w układach trójskładnikowych, wytworzonych przez stapianie mieszanin SiO_2 z CaO i Al_2O_3 , jakimi są w istocie swej cementy.

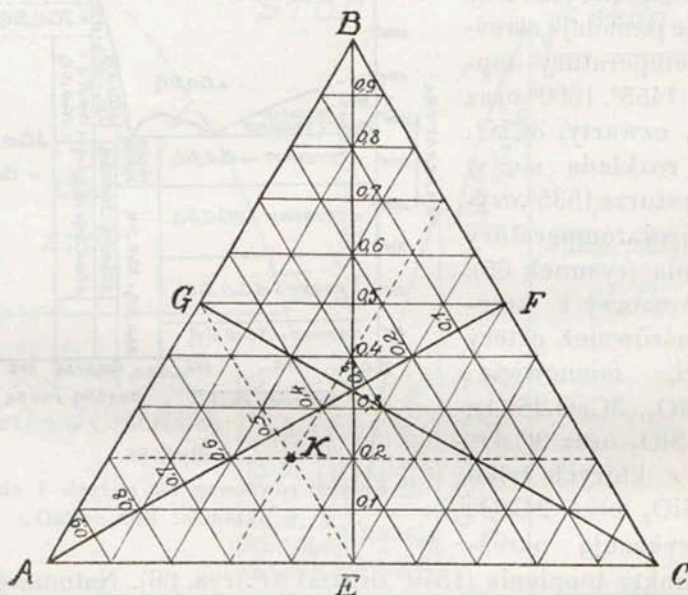
By sprawę tę rozstrzygnąć ostatecznie, Rankin zbadał za pomocą metody termicznej stany równowagi fazowej 1000 mie-



Rys. 66.

Krzywe równowagi faz stałych i ciekłych w układzie: $\text{SiO}_2 + \text{CaO}$.

szanin układu trójskładnikowego: $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$ i otrzymał w ten sposób wykres przestrzenny, wskazujący, jakie trzy fazy stałe mogą występować równolegle z fazą ciekłą (układy jednozmiennne). W tego rodzaju badaniach układów trójskładnikowych skład mieszaniny badanej wyraża się zazwyczaj położeniem punktu w trójkącie równobocznym ABC (rys. 67): zawartość procentową substancji B w danej mieszaninie odkłada się wzdłuż prostopadłej BE , poczynając od punktu E



Rys. 67.

Wykres równowag fazowych w układach trójskładnikowych zapomocą równobocznego trójkąta ABC .

w kierunku B , a zawartość procentową substancji A wzdłuż prostopadłej AF , licząc od punktu F ; w ten sam sposób zawartość substancji C odkłada się wzdłuż prostopadłej CG , poczynając od G .

Według reguły faz, zmienność danego układu fazowego wyraża się wzorem:

$$S = n + 2 - F \text{ (t. I, str. 232),}$$

orzekającym, że zmienność równa się liczbie składników niezależnych n , zwiększonej o dwie jednostki i zmniejszonej

o liczbę faz współistniejących F . Zatem dla układu dwuskładnikowego, dla którego $n = 2$, będziemy mieli:

$$S = 4 - F,$$

to znaczy, że zespoły 3 faz współistniejących: stałej, ciekłej i gazowej będą układami jednozmiennymi. Możemy w nich przeto zmieniać w pewnych granicach wzajemny stosunek składników w fazie ciekłej, a równoległe z tem będzie się zmieniać temperatura krzepnięcia układu. Zależność temperatury krzepnięcia od składu mieszanin wyrazi się zatem zapomocą krzywych CD i ED (rys. 68).

Dla układów trójskładnikowych mielibyśmy w myśl reguły faz

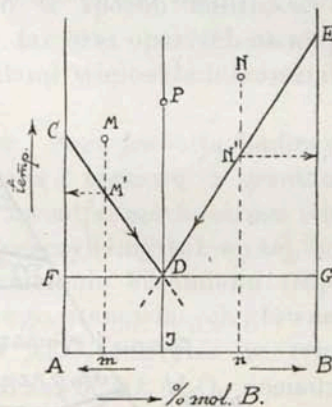
$$S = 5 - F,$$

czyli układy te byłyby jednozmiennymi w wypadku współistnienia 4 faz: 3 faz stałych oraz jednej ciekłej, lub też 2 faz stałych, jednej fazy ciekłej i jednej fazy gazowej.

W rozważanym przypadku mieszanin SiO_2 z Al_2O_3 i CaO mamy do czynienia z substancjami trudno-
lotnymi, wobec czego można przyjąć, że pod ciśnieniem atmosferycznym skład fazy gazowej jest stały i zupełnie niezależny od składu mieszanin, czyli innymi słowy, że badane składniki zupełnie nie występują w fazie gazowej (układy skondensowane).

Zatem w danym przypadku układy czterofazowe, wytworzone z trzech faz stałych oraz współistniejącej z nimi fazy ciekłej, — będą jednozmiennymi, t. j. temperatura krzepnięcia takich układów będzie się zmieniała wraz ze zmianą wzajemnego stosunku wszystkich trzech składników w danej mieszaninie. Zależność ta będzie się wyrażała przestrzennie zapomocą pewnej powierzchni.

Rankin wyznaczył doświadczalnie te powierzchnie krzepnięcia dla trójkowych kombinacji wszystkich faz stałych, mogących występować w danym układzie, a mianowicie:



Rys. 68.

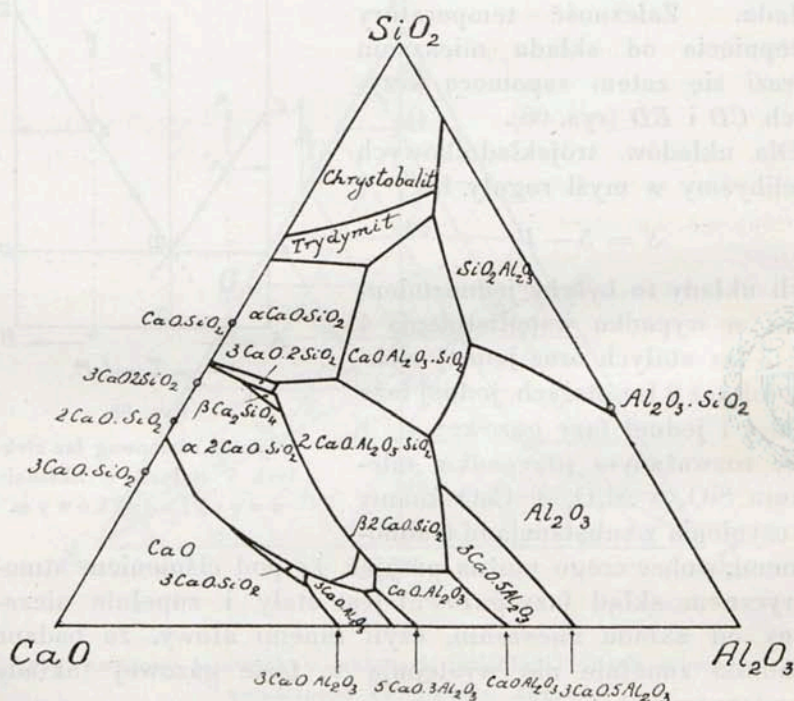
Wykres równowag faz ciekłych i stałych w układzie dwuskładnikowym.

faz jednoskładnikowych: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO

., dwuskładnikowych: $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$, $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$, $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$,
 $\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$, $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$,
 $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

„ trójskładnikowych: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

Rzutuując krawędzie przecięcia powierzchni, odpowiadających jednoczesnemu występowaniu trzech faz stałych na podstawowy trójkąt równoboczny SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , wyrażający skład



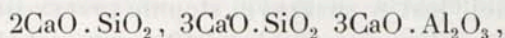
Rys. 69.

Wykres równowag fazowych w układzie trójskładnikowym $\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ według Rankina. Rzut na trójkąt podstawowy.

mieszanin, znalazł on, iż trójkąt ten rozpada się na 14 pól składowych, z których każde wyraża obszar, w którym mogą współistnieć ze sobą trzy określone fazy stałe (rys. 69).

Z tych poszczególnych 14-u obszarów cementów dotyczy tylko niektóre, ponieważ skład chemiczny cementów technicznych zawiera się w ściśle określonych granicach. Wynika stąd,

że w cementach mogą występować tylko następujące fazy stałe:



a w wyjątkowych cementach, zawierających nadmiar wapna, fazy:



W ten sposób sprawa składu chemicznego cementów została ostatecznie rozstrzygnięta i wyjaśniona.

Przykład ten ilustruje nam zarazem w sposób bardzo wymowny doniosłość praktyczną reguły faz oraz opartych na niej badań fizyko-chemicznych nad układami wieloskładnikowymi i wielofazowymi.

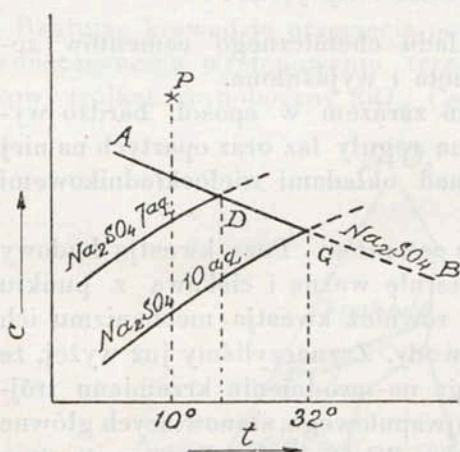
B. Mechanizm krzepnięcia cementów. Poza kwestją budowy chemicznej cementów niezmiernie ważną i ciekawą z punktu widzenia teoretycznego jest również kwestja mechanizmu ich krzepnięcia pod działaniem wody. Zaznaczyliśmy już wyżej, że chemizm tego procesu polega na uwodnieniu krzemianu trójwapniowego oraz glinianu trójwapniowego, stanowiących główne składniki cementów. Krzemian $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ odgrywa w tym względzie rolę pierwszorzędą, glinian zaś $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ posiada znaczenie bardziej drugorzędne.

W procesie krzepnięcia zasadniczą rolę odgrywa stosunek rozpuszczalności odpowiednich soli bezwodnych oraz soli uwodnionych. Aby uprzytomnić sobie należycie i wyjaśnić ów mechanizm krzepnięcia, rozpatrzmy rozpuszczalności soli uwodnionych w przypadku możliwie prostym, jakim jest np. siarczan sodu, o którym już mówiliśmy na początku wykładów (str. 70). Jak wiadomo, sól ta tworzy z wodą dwa związki $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, których rozpuszczalności w 100 cz. wody, w zależności od temperatury wyrażają się następującymi liczbami:

	100 cz. wody rozpuszcza					
w temperaturze:	0°	10°	20°	26°	33°	34°
cz. Na_2SO_4	—	53	52,8	51,3	49,7	49,5
cz. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	19,6	32	44,7	55,0	—	—
cz. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	5,0	10	19,4	30,0	50,8	55,0

Zależność rozpuszczalności wymienionych trzech soli od temperatury ilustruje załączony wykres (rys. 70). Z danych powyższych wynika, że roztwór bezwodnego siarczanu sodu, nasy-

cony w temperaturze 10° i zawierający w 100 cz. H_2O — 53 cz. soli bezwodnej, jest w znacznym stopniu przesycony względem soli dziesięciowodnej (zawierającej 10 cząstek H_2O). Jeśli zatem do roztworu, nasyconego solą bezwodną, wprowadzimy kryształki soli dziesięciowodnej, wywołamy obfitą jej krystalizację.



Rys. 70.

Krzywe rozpuszczalności Na_2SO_4 i jego wodzianów.

kryształy soli dziesięciowodnej. Splatając się ze sobą, wytwarzają one zbitą masę włóknistą.

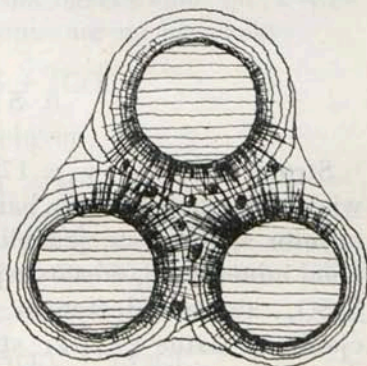
Jeszcze efektowniej zjawisko to wystąpi wówczas, gdy powierzchnię nasyconego roztworu soli glauberskiej posypimy drobno sproszkowanym siarczanem bezwodnym. Sól ta będzie się początkowo rozpuszczała w nasyconym roztworze, dopóki nie zacznie się zeń wydzielać na dnie naczynia pod postacią iglastych kryształów soli glauberskiej.

Mechanizm twardnienia cementów hydraulicznych pod wodą polega na analogicznych zjawiskach. Drobno sproszkowany cement, rozrobiony wodą, tworzy naprzód nasycony roztwór bezwodnego krzemianu trójwapniowego oraz glinianu trójwapniowego, z którego wydzielają się z kolei trudniej rozpuszczalne sole uwodnione pod postacią kryształków iglastych, zbijających się w zwartą masę włóknistą, spajającą ze sobą ziarna piasku, domieszane do cementu. Im delikatniejsze i dłuższe są kryształki wydzielających się soli uwodnionych, tembardziej zbita i twarda jest masa, którą wytwarzają.

Zjawisko to rzuca światło na proces krzepnięcia cementów w zetknięciu z wodą. Jeśli bowiem rozrobimy wodą sproszkowany bezwodny siarczan sodu, to mieszanina ta po upływie krótkiego stosunkowo czasu skrzepnie na twardą masę. Mechanizm tego krzepnięcia polega na tem, że bezwodny siarczan sodu, stykając się z wodą, szybko się w niej rozpuszcza i tworzy roztwór nasycony, z którego wydzielają się następnie iglaste

Według badań W. Michaelisa, znanego specjalisty w dziedzinie chemii cementów, w procesie krzepnięcia zapraw cementowych zdaje się również odgrywać ważną rolę koloidalny stan powstających soli uwodnionych, w szczególności wodorotlenku wapnia. Badanie przebiegu procesu pod mikroskopem wykazuje, że początkowo wytwarza się naokoło każdego ziarnka cementu galaretowata powłoka uwodnionych krzemianów i glinianów (albo też wodnej krzemionki i glinki) i wodorotlenku

wapniowego, która szybko pęcznieje i wypełnia całkowicie wolną przestrzeń pomiędzy poszczególnymi ziarnami. W tem podłożu galaretowatym dokonywa się następnie proces krystalizacji wodnego krzemianu wapnia, którego iglaste kryształy, wychodzące z poszczególnych ziaren, przenikają całą galaretę i dochodzą do ziaren najbliższych, jak to ilustruje załączony rysunek schematyczny (rys. 71). Owa galareta koloidalna stanowi zatem właściwy kit, spajający ze sobą włoskowate kryształy



Rys. 71.

Schemat krzepnięcia cementu według W. Michaelisa.

oraz poszczególne ziarna cementu. Oddając stopniowo wodę powstającym kryształom, galareta ta staje się coraz gęstsza i sztywniejsza, wywołując twardość i spójność zaprawy.

C. Żużle wielkopiecowe. Krzemiany i gliniany wapnia stanowią główne składniki nie tylko cementów hydraulicznych, ale i żużli wielkopiecowych, otrzymywanych jako uboczne wytwory podczas wytopiania wielu metali, zwłaszcza żelaza i ołowiu z ich rud.

Żużle te używane są w hutnictwie jako topniki, oraz jako środki, oczyszczające wytopiony metal od zawartych w nim szkodliwych domieszek.

Np. podczas wytopiania żelaza z jego rud, w celu oddzielenia od żelaza towarzyszących mu zazwyczaj złoży, dodaje się do rudy różnych substancji, ułatwiających stopienie złoży i zamianę na żużel. Do złoży bogatych w glinę lub krzemionkę dodaje się np. wapieni i t. p. Złoże stopione, znacznie lżejsze od samego metalu, wypływa na powierzchnię i daje się z łatwością mechanicznie usunąć.

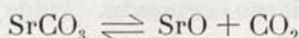
Żużle wielkopiecowe, otrzymywane jako produkt uboczny podczas wytapiania żelaza, obfitują zazwyczaj w Al_2O_3 oraz SiO_2 i posiadają własności zbliżone do cementów. Nadają się one przeto do wyrobu zapraw hydraulicznych.

Żużle, otrzymywane podczas przeróbki surowca fosforowego sposobem Thomasa na stal zlewną, obfitują w fosforan czterowapniowy i używane są po dokładnem sproszkowaniu w rolnictwie jako nawóz fosforowy, zwany tomasyną.

6. STRONT, Sr.

Stront, odkryty w r. 1790 przez Crawforda, jest pierwiastkiem metalicznym bardzo podobnym do wapnia. Związki strontu spotyka się jednak dość rzadko w przyrodzie. Głównymi minerałami, dostarczającymi strontu, są: siarczan strontu, SrSO_4 , zwany celestynem, oraz węglan, SrCO_3 , zwany stroncjanitem. Lotne związki strontu, zwłaszcza połączenia chłorcowe barwią płomień gazowy na kolor karmazynowy.

Najważniejszymi związkami strontu są: tlenek, wodorotlenek, węglan oraz siarczan. Tlenek strontu otrzymuje się technicznie przez prażenie stroncjanitu. Rozkład:

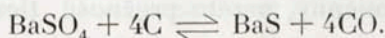


dokonywa się jednak znacznie trudniej od rozkładu węglanu wapnia, prężność dysocjacji węglanu strontu osiąga bowiem wartość 1 atmosfery dopiero w temperaturze 1140° . Tlenek strontu rozpuszcza się w wodzie dosyć trudno, tworząc wodorotlenek, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, będący zasadą silniejszą od wodorotlenku wapnia.

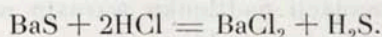
Wodorotlenek strontu tworzy związek trudnorozpuszczalny z cukrem. Na tem opiera się jego zastosowanie do wydzielnia resztek cukru z »melasy«. Otrzymany związek rozkładają następnie zapomocą dwutlenku węgla na cukier i węglan strontu, który osadza się z roztworu i po regeneracji wraca do procesu fabrykacji. Pozatem sole strontu znajdują jeszcze zastosowanie w pirotechnice do barwienia ogni i sygnałów na kolor karminowo-czerwony, charakterystyczny dla widma strontu.

7. BAR.

Bar, odkryty przez Scheelego w r. 1774, jest w przyrodzie nieco bardziej rozpowszechniony od strontu. Głównymi minerałami barowemi są: *siarczan*, BaSO_4 , zwany szpatem ciężkim, oraz *węglan*, BaCO_3 , zwany witherytem. Szpat ciężki, występujący nieco obficie, jest głównym materiałem surowym do otrzymywania innych związków baru. W tym celu poddaje się go naprzód redukcji przez ogrzewanie go z węglem, wskutek czego siarczan zamienia się na siarczek:



Na ten ostatni działa się kwasem solnym:



Na nasycone roztwory chlorku działa się roztworem saletry sodowej, aby otrzymać azotan baru, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, który, jako trudniej rozpuszczalny, wydziela się w postaci osadu:



Zarówno chlorek jak i azotan baru rozkładają się podczas prażenia na powietrzu, pozostawiając tlenek, BaO , który z wodą tworzy wodorotlenek, $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

W stanie wolnym bar jest metalem koloru srebrzysto-białego; topi się w temperaturze 850° .

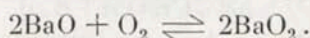
Związki baru cechują własności i zachowanie bardzo zbliżone do zachowania się związków strontu oraz wapnia.

Z połączeń baru zasługują na uwagę *tlenek*, BaO oraz *wyprowadzający się od niego wodorotlenek*, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, który tworzy z wodą szereg połączeń cząsteczkowych, zawierających 1, 3, 8 i 16 cząsteczek wody. Najtrwalszym z nich jest wodzian ośmiowodny, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, stosowany zazwyczaj w pracowniach chemicznych. *Wodorotlenek baru rozpuszcza się w wodzie znacznie łatwiej od wodorotlenków wapnia i strontu; rozpuszczalność jego wzrasta szybko wraz ze wzrostem temperatury: w 100 cz. wody rozpuszcza się w temp. 20° — 3,84 cz., a w 80° — 90,77 cz. $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Wodorotlenek baru daje się dzięki temu z łatwością otrzymać w stanie bardzo czystym zapomocą przekrystalizowywania go z wrzącej wody.*

Jest on bardzo silną zasadą, a że ponadto jest łatworoz-

puszczalny w wodzie i daje się otrzymać w bardzo czystym stanie, przeto roztwory jego stosuje się w analizie miareczkowej do ilościowego oznaczania wolnych kwasów. Nadaje się on do tego lepiej aniżeli wodorotlenki potasowców, ponieważ węglan baru, powstający podczas przechowywania roztworów wodorotlenku baru, nie rozpuszcza się w wodzie, osiada na dnie naczynia i nie zakłóca procesu mianowania.

Oprócz tlenku bar tworzy z tlenem jeszcze *nadtlenek*, BaO_2 , który powstaje przez działanie tlenu powietrza na tlenek baru w wysokiej temperaturze. Reakcja ta jest odwracalna, a że układ jest jednozmienny, przeto prężność tlenu jest funkcją temperatury



⊗ Prężność dysocjacji nadtlenku wzrasta wraz z temperaturą w sposób następujący (tablica 47):

TABLICA 47.

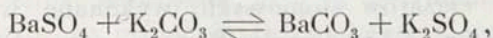
Prężności dysocjacji suchego BaO_2 według pomiarów M. Blumenthala.

Temperatura. . . .	300°	340°	410°	441°	465°	480°
Prężność O_2 w mm Hg	235	327	507	616	690	760 ⊗

Z danych tych wynika, że w temperaturze około 250° prężność dysocjacji dwutlenku baru równa się prężności cząstkowej tlenu w powietrzu (160 mm). Poniżej tej temperatury odbywa się zatem proces łączenia się tlenu z tlenkiem baru na nadtlenek, powyżej zaś 480° przebiega proces odwrotny, rozkład nadtlenku baru na tlenek oraz wolny tlen. Na tej reakcji polega proces otrzymywania czystego tlenu z powietrza atmosferycznego, który dawniej stosowano w technice na wielką skalę.

Z soli baru zasługuje na uwagę przedewszystkiem *siarczan*, BaSO_4 , ze względu na to, że jest on trudnorozpuszczalny zarówno w czystej wodzie, jak i w rozcieńczonych roztworach kwasów. Rozpuszcza się on natomiast dosyć obficie w stężonym kwasie siarkowym (10 do 12%) wskutek tworzenia się kwaśnego siarczanu, $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$. Jest on nadto dosyć oporny na działanie wysokiej temperatury. Podczas prażenia w powietrzu zaczyna się on rozkładać dopiero w temperaturze 1400°.

Dlatego też bar oznacza się wagowo jako siarczan. Przez stapianie z węglanami sodu lub potasu zamienia się on z łatwością na węglan. Choć reakcja ta jest w gruncie rzeczy odwracalna:



wystarcza jednak niewielki nadmiar węglanu potasu do tego, by praktycznie całą ilość siarczanu baru zamienić na węglan. Reakcję tę stosuje się w technice w celu otrzymania węglanu BaCO_3 , używanego narówni z siarczanem do sporządzania białej farby olejnej.

V. RAD I PIERWIASTKI PROMIENIOTWÓRCZE.

1. WŁASNOŚCI RADU.

A. Historia odkrycia pierwiastków promieniotwórczych. Układ perjodyczny pierwiastków, opracowany w r. 1869 przez Dymitra Mendelejewa, jest jednym z najdonioślejszych uogólnień chemii nieorganicznej, stwarza on bowiem podstawę racjonalnej klasyfikacji pierwiastków chemicznych, a zarazem wskazuje na podobieństwo pierwiastków, należących do tych samych kolumn pionowych. Chociaż, ściśle rzeczy biorąc, — układ ten nie jest zupełnie prawidłowy z tego względu, że po 2 okresach 8-mioczłonowych, następują dwa okresy złożone z 18-u pierwiastków, a po nich jeden wielki okres z 32 pierwiastków, oraz ostatni okres, złożony z 6 pierwiastków, — chociaż w układzie tym nie wszystkie pierwiastki zajmują miejsca, odpowiadające kolejnemu następstwu ich ciężarów atomowych (Ar i K, Co i Ni, Te i J), — ugrupowanie pierwiastków chemicznych w następujące po sobie szeregi, opracowane przez Mendelejewa, pozwala się domyślać, że atomy poszczególnych pierwiastków muszą mieć coś wspólnego, — że są one prawdopodobnie zbudowane z tych samych składników elementarnych w pewien prawidłowy sposób.

Układ perjodyczny pierwiastków wznowił ideę filozofów starożytnej Grecji o jedności budowy materji, tę ideę, której konkretnym wyrazem była hipoteza, postawiona w r. 1825 przez angielskiego lekarza Williama Prouta, polegająca na przypuszczeniu, że atomy wszystkich pierwiastków są zbudowane