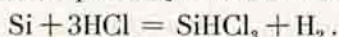


a mianowicie czterobromek krzemu SiBr_4 , ciecz bezbarwna, dymiąca na powietrzu oraz czterojodek krzemu SiI_4 , tworzący bezbarwne kryształy.

⊗ Jeżeli nad krzemem przepuszczać w temperaturze 450° chlorowódor, wówczas powstaje związek o składzie SiHCl_3 :



Jest to ciecz bezbarwna, bardzo ruchliwa i lotna. Wrze ona w temperaturze 30° , dymi w wilgotnym powietrzu i ulega rozkładowi w obecności wody, wydzielając gwałtownie chlorowódor. Ponieważ skład tego związku jest podobny do składu chloroformu, otrzymał on nazwę krzemochloroformu. Różni się on jednak od chloroformu między innymi tem, że w powietrzu łatwo się zapala. ⊗

ZWIĄZKI TLENOWE.

KRZEMIONKA SiO_2 .

Rozpowszechnienie i znaczenie. Krzem tworzy z tlenem kilka związków, z których najważniejszy jest dwutlenek SiO_2 , zwany powszechnie krzemionką. Istnieją również i niższe stopnie utlenienia krzemu, a mianowicie tlenek SiO oraz podtlenek Si_2O , są one jednak dotychczas niedostatecznie zbadane.

Krzemionka należy do związków chemicznych najbardziej rozpowszechnionych na powierzchni kuli ziemskiej. Jeśli bowiem wyrazimy skład skorupy ziemskiej w odsetkach tlenków odpowiednich pierwiastków, to otrzymamy następujący szereg liczb:

| | |
|--------------------------------------|--------------|
| SiO_2 | — 58,2 % |
| Al_2O_3 | — 15,8 % |
| $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ | — 7,1 % |
| CaO | — 5,2 % |
| Na_2O | — 3,9 % |
| MgO | — 3,8 % |
| K_2O | — 3,2 % |
| H_2O | — 1,5 % |
| TiO_2 | — 1,0 % |
| | <hr/> 99,7 % |

Z danych tych wynika, że z krzemionki oraz z glinki (Al_2O_3) składa się prawie $\frac{3}{4}$ skorupy ziemskiej. Dzięki temu rozpowszechnieniu krzemionka odgrywa ważną rolę w zjawiskach

przyrodzonych, zwłaszcza w zjawiskach geologiczno-chemicznych.

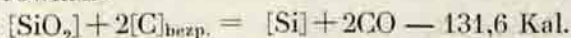
Posiada ona również duże znaczenie dla techniki, ponieważ zarówno sama krzemionka, jak i jej związki z zasadami — krzemiany i wielokrzemiany oraz glinokrzemiany naturalne — są znakomitemi materiałami budowlanymi. Wolna krzemionka oraz krzemiany stanowią materiał surowy, z którego przygotowuje się różne wyroby ceramiczne, np. szkło, cementy i t. p.

Krzemionka ma również znaczenie teoretyczne ze względu na to, że występuje w licznych postaciach polimorficznych i tworzy z zasadami olbrzymią ilość soli różnego typu. Cała odrębna nauka, mineralogja, zajmuje się przedewszystkiem badaniem naturalnych krzemianów.

Względy te uzasadniają konieczność dokładniejszego zapoznania się z krzemionką, jej własnościami oraz związkami z zasadami, tem bardziej, że elementarne podręczniki chemji omawiają połączenia te bardzo pobieżnie.

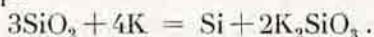
Ogólny charakter chemiczny. W przeciwieństwie do dwutlenku węgla, który jest gazem, łatwoskraplającym się w zwykłej temperaturze pod zwiększonym ciśnieniem, krzemionka jest substancją stałą, nielotną i topi się dopiero w temperaturze 1710°. Nielotność tłumaczy się tem, że cząsteczki krzemionki są w wysokim stopniu spolimeryzowane, czyli że skład ich wyraża się wielokrotnością $(\text{SiO}_2)_n$ wzoru empirycznego. Z powodu nielotności krzemionki, a także z powodu jej nierozpuszczalności w cieczach obojętnych, jej ciężar cząsteczkowy nie mógł być dotychczas oznaczony doświadczalnie.

Nielotność krzemionki powoduje również jej obojętność chemiczną, jej odporność na działanie czynników chemicznych. Przez długi czas krzemionka uchodziła za tlenek, nie dający się odtlenić zwykłymi środkami redukcyjnymi, ze względu na to, że w temperaturach, stosowanych w praktyce laboratoryjnej, nie przewyższających zazwyczaj 1200°, zachowuje się ona odpornie względem węgla. Jednakże w temperaturze pieca elektrycznego węgiel działa na krzemionkę dosyć energicznie w myśl równań:



Reakcje te zaczynają zachodzić już w temperaturze 1450°. Inne środki redukcyjne, bardziej energiczne, jak np. metaliczny

potas, magnez i glin odtleniają krzemionkę już w niższych temperaturach, np.:



Jako najwyższy stopień utlenienia krzemu, krzemionka, podobnie jak dwutlenek węgla, jest bezwodnikiem kwasowym i tworzy z zasadami bardzo wielką ilość soli. Sole te są w wodzie naogół trudnorozpuszczalne, z wyjątkiem łatwo-rozpuszczalnych soli potasowców. Krzemionka, świeżo wytrącona z roztworów jej soli, rozpuszcza się bardzo łatwo w roztworach wodorotlenków potasowców. Po wyprażeniu natomiast rozpuszcza się w roztworach ługów tylko na gorąco. Naturalne odmiany krzemionki, np. kwarc i krzemień rozpuszczają się w ługach dopiero w temperaturze 200° pod zwiększonym ciśnieniem.

⊗ Ta różnica w chemicznym zachowaniu się krzemionki różnego pochodzenia polega prawdopodobnie na różnicy wielkości ziarna. Wiadomo bowiem z termodynamiki i z praktyki laboratoryjnej, że rozpuszczalność tej samej substancji jest w ogólności tem większa, im mniejsza jest średnica ziarna. Otóż krzemionka strąca się z roztworów w stanie koloidalnym, czyli w takiej postaci, w której »stopień rozproszenia« cząstek jest największy (por. str. 486). Po upływie dłuższego czasu osad krzemionki galarecieje. Proces ten odbywa się równolegle ze zwiększeniem średnicy cząstek. Jeszcze dalej posuwa się proces wzrastania cząstek krzemionki wskutek prażenia osadu. Jest rzeczą oczywistą, że krzemionka naturalna, powstała przed tysiącami wieków w temperaturach bardzo wysokich, zdążyła przejść w stan krystaliczny, stanowiący najtrwalszą jej odmianę. Ta odmiana, jako najtrwalsza, odznacza się najmniejszą rozpuszczalnością i wskutek tego najtrudniej i najpowolniej wstępuje w reakcje chemiczne. Poza tem zdolność do chemicznego działania krzemionki zależy od stopnia jej uwodnienia. Świeżo strącona posiada podług Willstättera skład H_2SiO_3 , skład kwasu krzemowego. Podczas suszenia i prażenia traci ona wodę i zamienia się na bezwodnik SiO_2 . ⊗

Krzemionka łączy się nietylko z wolnemi wodorotlenkami potasowców, lecz rozkłada również i sole takich kwasów, których bezwodniki są lotne, ponieważ w tych przypadkach wskutek lotności jednego z produktów reakcji równowaga przesunęła się w kierunku rozkładu.

W temperaturze czerwonego żaru krzemionka rozkłada gwałtownie wszystkie węglany. Jeśli np. wsypimy piasek kwarcowy do tygla z roztopionym węglanem potasu, to następuje gwałtowne wydzielanie się gazowego dwutlenku węgla, stop zaczyna się pienić, wylatując częściowo z tygla, jednym słowem zachowuje się podobnie, jak soda zadana stężonym kwasem solnym:



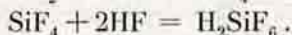
Powyżej temperatury jasnego żaru krzemionka rozkłada również siarczany, lecz proces ten jest niezupełny nawet w temperaturze 1400°:



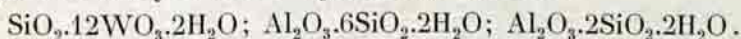
W temperaturze czerwonego żaru oraz w obecności pary wodnej krzemionka reaguje również z chlorkami według równania:



Na działanie kwasów krzemionka jest naogół bardzo odporna. W zwykłej temperaturze reaguje ona tylko z kwasem fluorowodorowym, według równań:



Wiadomo, że na tem działaniu polega trawienie szkła kwasem fluorowodorowym (por. str. 357). W temperaturach wysokich działa na krzemionkę również kwas fosforowy, tworząc związek: $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, występujący w czterech różnych odmianach polimorficznych. Krzemionka łączy się ponadto z kwasem wolframowym oraz z wodorotlenkiem glinowym, tworząc kwasy zespolone, których skład wyraża się wzorami:

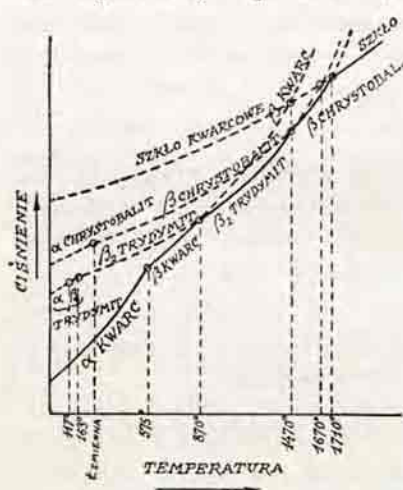


Kwasy te omówimy niżej.

Odmiany polimorficzne. Dwutlenek krzemu występuje w przyrodzie w całym szeregu odmian polimorficznych: najczęściej w postaci krystalicznej, rzadziej jako bezpostaciowy, wreszcie w kilku odmianach uwodnionych.

Krystaliczne odmiany krzemionki bezwodnej dają się podzielić na dwie grupy, na odmiany wykazujące większą gęstość, do których zalicza się kwarc ($d=2,65$) i chalcedon ($d=2,56$) oraz na odmiany, posiadające znacznie mniejszą gęstość, do których należą trydymit ($d=2,31$) oraz

chrystobalit ($d=2,33$). Każda z tych czterech odmian zasadniczych występuje w dwóch różnych postaciach α i β zależnie od warunków temperatury. Zwykły kwarc ulega w temperaturze 575° przemianie na β -kwarc, trwały w granicach temperatur od 575 do 870° . W temperaturze 870° ten β -kwarc zamienia się na β_2 -trydymit, który podczas szybkiego ochładzania poniżej 870° nie zamienia się zpowrotem na β -kwarc, lecz w temperaturze 163° przechodzi w β_1 -trydymit, a ten w 117° w α -trydymit, występujący w przyrodzie. Podczas dalszego ogrzewania powyżej 870° , β_2 -trydymit ulega w temperaturze 1470° przemianie na β -chrystobalit, który podczas szybkiego ochładzania pozostaje w stanie metatrwałym, a w temperaturze zmiennej około 230° zamienia się na α -chrystobalit, występujący jako minerał w przyrodzie. Wreszcie β -chrystobalit topi się podczas ogrzewania w temperaturze 1710° . Po stopieniu jednak chrystobalit, ochładzany niezbyt powoli, nie krystalizuje zpowrotem, lecz tworzy masę szklistą, będącą bezkształtną odmianą



Rys. 155.
Wykres przemian polimorficznych SiO_2 .

krzemionki o gęstości $d=2,2$. Co się tyczy chalcedonu, to ulega on w tej samej temperaturze co i kwarc (575°) przemianie na β -chalcedon.

Granice występowania omówionych wyżej odmian polimorficznych krzemionki w zależności od temperatury oraz od ciśnienia, ilustruje załączony poniżej wykres (rys. 155), na którym nie jest jednak uwzględniony chalcedon.

Z wykresu wynika, że jedyłą odmianę polimorficzną krzemionki, trwałą w zwykłych warunkach temperatury i ciśnienia,

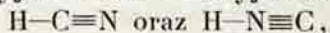
stanowi α -kwarc, występujący w przyrodzie w postaci szeregu minerałów, np. w kryształach górskim, ametyście, topazie dymkowym i innych, różniących się zabarwieniem, wywołanym śladami domieszek innych związków.

Zjawiska polimorfizmu, czyli wielopostaciowości.

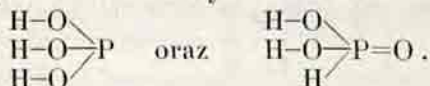
Podobnie jak dwutlenek krzemu, wiele innych związków chemicznych posiada również zdolność występowania w różnych postaciach krystalicznych o różnych własnościach fizycznych, a poczęści i chemicznych, posiadających zatem różne naogół zasoby wolnej energii chemicznej. W przypadku pierwiastków nazywaliśmy tego rodzaju zjawiska — zjawiskami alotropji, w przypadku zaś związków, zwiemy je zjawiskami polimorfizmu, czyli wielopostaciowości.

Istota tych zjawisk wielopostaciowości daje się naogół sprowadzić do trzech różnych przyczyn następujących.

1) Wielopostaciowość mogą powodować różnice w ugrupowaniu poszczególnych atomów wewnątrz cząsteczki, czyli różnice budowy cząsteczkowej danego związku. Jest to tak zwane zjawisko izomerji. Jako przykłady możemy przytoczyć związki tego rodzaju, jak cyjanowodór i izocyjanowodór:



lub też izomeryczne dwa kwasy fosforawe:



2) Może być ona wywołana różnicami ciężarów cząsteczkowych danych związków, wykazujących jednakowy skład procentowy. W tym przypadku mamy do czynienia ze zjawiskiem t. zw. polimerji. Typowym przykładem polimerji jest omówiony poprzednio trójtlenek siarki (str. 443). Widzieliśmy, że wydziela się on podczas krzepnięcia pod postacią kryształów, których ciężar cząsteczkowy odpowiada wzorowi pojedynczemu SO_3 . Po pewnym czasie jednak kryształy te zamieniają się na trójtlenek o wyglądzie azbestowym o podwójnym ciężarze cząsteczkowym $(\text{SO}_3)_2$. Spolimeryzowane są także trój- i pięciotlenek fosforu, jak to było wspomniane na str. 510 i 511.

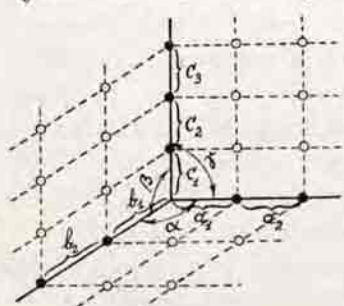
3) Wreszcie trzecią, najbardziej subtelną przyczynę wielopostaciowości substancji krystalicznych stanowią różnice w budowie t. zw. siatki krystalograficznej. Wielopostaciowość tego typu zwiemy właściwym polimorfizmem, czyli wielopostaciowością.

Aby zrozumieć istotę tego właściwego polimorfizmu, należy zrobić małą wycieczkę w dziedzinę krystalografji i zapoznać się z pojęciem przestrzennej siatki krystalograficznej.

Jak wiadomo, substancje krystaliczne występują w postaciach prawidłowych wielościanów o określonej symetrii wewnętrznej ich budowy. Ze względu na to, że cząsteczki związków chemicznych nie wykazują przeważnie określonych elementów symetrii, symetria ośrodków krystalicznych winna być powodowana przez symetrię indywiduów materialnych, powstałych przez skupienie pewnej liczby cząsteczek, czyli przez symetrię zespołów cząsteczkowych, zwanych cząstkami krystalicznymi.

Za istnieniem tego rodzaju »cząstek krystalicznych« przemawia mnóstwo danych faktycznych, o których obszerniej mówi krytalografia. Tutaj przytoczę tylko kilka danych, zaczerpniętych z badań doświadczalnych W. Ostwalda nad zachowaniem się stopów przechłodzonych oraz roztworów przesyconych. Jak wiadomo, stopy przechłodzone oraz roztwory przesycone są to układy metatrwałe (czyli półtrwałe), mogące istnieć tylko w nieobecności fazy stałej (krystalicznej) tych samych substancyj. Wystarczy dodać do przechłodzonej cieczy małeńki kryształ tej samej substancji aby wywołać krystalizację cieczy.

Otóż Ostwald stwierdził za pomocą bardzo subtelnych doświadczeń, że istnieje pewien kres podzielności kryształów, po przekroczeniu którego tracą one zdolność wywoływania krystalizacji w cieczach przechłodzonych oraz roztworach przesyconych. Kres ten stanowią cząstki krystaliczne, obdarzone symetrią



Rys. 156.

Ogólny schemat siatki krytalograficznej.

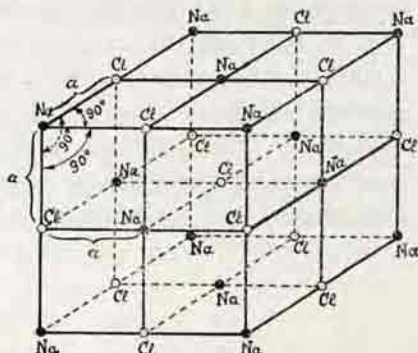
budowy. Jeśli taką cząstkę krystaliczną rozbić na drobniejsze części, niszczy się przez to prawidłowość jej budowy, a tem samem pozbawiamy ją zdolności grupowania cząsteczek w prawidłowe bryły wielościenne.

Cząstki krystaliczne są przeto określone skupieniami cząsteczek, zgrupowanych w przestrzeni w sposób prawidłowy tak, że tworzą one siatkę przestrzenną. Wzajemne odległości pojedynczych cząsteczek w każdym z trzech kierunków przestrzennych są jednakowe dla każdego kierunku, lecz różne dla kierunków różnych (czyli $a_1 = a_2 = a_3 = \dots$, $b_1 = b_2 = b_3 = \dots$ oraz $c_1 = c_2 = c_3 = \dots$ (rys. 156). Nadto

kąty, które te trzy kierunki tworzą między sobą, są stałe (α , β , γ), przyczem mogą być albo różne, albo jednakowe.

Dawniej przypuszczano, że poszczególne węzły takiej elementarnej siatki krystalograficznej są zajęte przez pojedyncze cząsteczki. Późniejsze jednak badania fizyczne nad zachowaniem się ośrodków krystalicznych względem promieni roentgenowskich, a mianowicie zjawiska interferencji tych promieni podczas przejścia przez kryształy wykazały, że węzły elementarnej siatki przestrzennej w przypadku elektrolitów zajęte są przez jony.

Tak np. elementarna siatka krystalograficzna chlorku sodu NaCl, występującego w postaci sześcianów układu regularnego, przedstawia się w sposób podany na rys. 157. Z tego ugrupowania wynika, że poszczególne węzły są zajęte naprzemiennie przez pojedyncze jony sodu Na⁺ i pojedyncze jony chloru Cl⁻. Zatem jony sodu i chloru są równomiernie rozmieszczone w kryształach chlorku sodu.



Rys. 157.

Budowa kryształów chlorku sodu.

W tej najprostszej siatce krystalograficznej, wykazującej najwyższy stopień symetrii, wszystkie trzy kierunki przestrzenne są do siebie prostopadłe, czyli tworzą ze sobą jednakowe kąty $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Również i wzajemne odstępów węzłów we wszystkich tych trzech kierunkach są jednakowe, czyli $a = b = c$.

Zmieniając wzajemne odległości węzłów w tych trzech kierunkach oraz wzajemne nachylenia tych kierunków, można uzasadnić istnienie wszystkich 32 klas układów krystalograficznych, w których występować mogą substancje stałe.

Polimorfizm kryształów tego samego związku chemicznego może być przeto wywoływany przez różnicę budowy jego siatki krystalograficznej, czyli przez różnicę elementów symetrii owej siatki.

Na przykładzie czerwonego jodku rtęciowego dowiedliśmy (str. 51), że odmiany polimorficzne tego samego związku chemicznego mogą występować trwale tylko w pewnych gra-

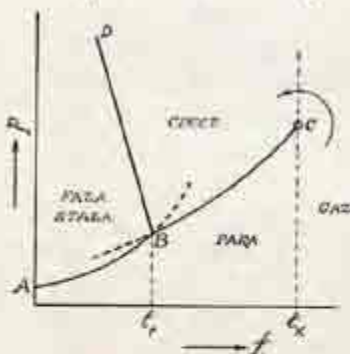
nicach temperatur. A więc żółty jodek rtęciowy może istnieć trwale tylko powyżej temperatury 129° , a czerwony tylko poniżej 129° . Jednak przez bardzo szybkie ochłodzenie żółtego jodku rtęciowego można ów punkt przemiany przekroczyć. A że wraz z obniżeniem temperatury szybkość przemian chemicznych maleje w bardzo szybkim tempie, przeto żółty jodek rtęci, przechłodzony do temperatury pokojowej, może istnieć w tej temperaturze przez dłuższy okres czasu. W tych warunkach jednak jest to układ nietrwały, wykazujący tendencję do powolnej zamiany na układ trwały, a mianowicie na czerwony jodek rtęci.

Prócz temperatury decydujący wpływ na występowanie poszczególnych odmian polimorficznych wywiera również i ciśnienie. Widzieliśmy to na przykładzie alotropowych odmian pierwiastków chemicznych, w szczególności na odmianach alotropowych siarki.

Badania Tammanna wykazały, że oprócz odmian polimorficznych, trwałych w określonych granicach temperatur i ciśnienia, istnieją również odmiany nietrwałe we wszelkich temperaturach oraz pod wszelkimi ciśnieniami. Te nietrwałe

lub metatrwałe odmiany polimorficzne występują tylko przejściowo w pewnych szczególnych warunkach.

Tammann wykazał, że trwałe odmiany polimorficzne tworzyć mogą tylko związki chemiczne, posiadające inny ciężar cząsteczkowy w stanie ciekłym, a inny w stanie stałym, a więc tylko substancje, ulegające procesowi polimeryzacji, lub asocjacji. Substancje, nie ulegające polimeryzacji, mogą natomiast występować tylko w nietrwałych odmianach polimorficznych.



Rys. 158.

Wykres układu jednościłkowego.

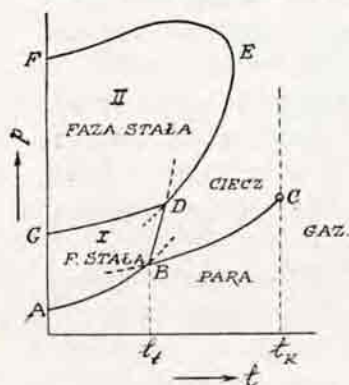
W celu lepszego zrozumienia tych stosunków należy sobie uprzytomnić zjawiska równowagi fazowej, zachodzące pomiędzy stanem gazowym, ciekłym i stałym tej samej substancji. Dlatego zilustrujemy jeszcze raz graficznie stosunki te w zależności od temperatury oraz ciśnienia.

Jak wiadomo, wszystkie ciecze posiadają t. zw. tempera-

miana ta jest nietrwała dlatego, że prężność jej pary jest stale większa od prężności pary odmiany trwałej (I); uwidocznia to przebieg krzywej $A'B'$, znajdującej się powyżej krzywej prężności AB .

Wykres równowag fazowych substancji, występującej w dwóch trwałych odmianach polimorficznych, ma postać ogólną, podaną na rysunku 161; z wykresu tego wynika, że pole, ograniczone krzywymi AB , BD i DG , wyznacza granice istnienia odmiany polimorficznej I-ej, trwałej pod niskimi ciśnieniami, pole zaś ograniczone krzywymi GD i DEF wyznacza zakres i warunki występowania odmiany polimorficznej II, trwałej tylko pod większymi ciśnieniami.

⊗ Z przytoczonych wyżej danych wynika, że w danych warunkach ciśnienia i temperatury istnieć powinna tylko jedna odmiana każdej poszczególnej substancji, a co najwyżej dwie, jeżeli warunki te odpowiadają warunkom »punktu przemiany«. W rzeczywistości jednak zarówno w przyrodzie, jak i w przemyśle lub laboratorium, istnieje równocześnie kilka odmian jednej i tej samej substancji, z których tylko jedna znajduje się w stanie równowagi trwałej, reszta zaś jest nietrwała. Biały fosfor np. jest, jak już wspomniano wyżej na str. 502, nietrwały we wszystkich warunkach temperatury i ciśnienia. Mimo to w przemyśle otrzymuje się bezpośrednio tę właśnie nietrwałą odmianę fosforu i z niej dopiero przez ogrzewanie otrzymujemy odmianę trwałą, czyli



Rys. 161.

Wykres układu jedno-składnikowego w przypadku dwóch trwałych odmian polimorficznych.

fosfor czerwony. Z różnych odmian węgla w zwykłych warunkach trwały jest tylko grafit (str. 272). Mimo to w przyrodzie znajdujemy prócz grafitu wielkie ilości węgla bezpostaciowego oraz drobne ilości diamentów. Nie zgadza się to pozornie z zasadami termodynamiki, która wymaga, aby mniej trwały układ w zetknięciu z układem trwalszym uległ przekształceniu, dającemu w rezultacie układ trwalszy. ⊗

⊗ Podczas powstawania substancji stałych w reakcjach chemicznych, albo wskutek krzepnięcia cieczy, albo sublimacji

możemy zauważyć, iż naprzód powstaje najmniej trwała odmiana tworzącej się fazy stałej. Zamienia się ona następnie na drugą, pod względem trwałości znajdującą się najbliżej pierwotnej, ta zamienia się na trzecią o wyższym stopniu trwałości i t. d., aż w wyniku całego szeregu przemian powstaje wreszcie odmiana zupełnie trwała w danych warunkach.

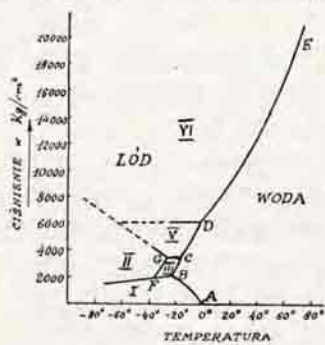
W poprzednich rozdziałach poznaliśmy już dosyć dużo przykładów, stwierdzających słusność powyższej reguły, wypowiedzianej po raz pierwszy przez W. Ostwalda i nazwanej przezeń »regułą przemian stopniowych«. Widzieliśmy więc, że siarka krystalizuje ze stopu pierwotnie w igłach jednoskośnych, które powoli zamieniają się na kryształy rombowe. Fosfor podczas destylacji skrapla się w postaci białego fosforu, zamieniającego się bardzo powoli na czerwony. Jodek rtęciowy podczas strącania z roztworu alkoholowego powstaje pierwotnie w odmianie żółtej, która natychmiast zamienia się na czerwoną. Wiele osadów powstaje podczas wytrącania w postaci koloidalnej — nietrwałej, która niekiedy zamienia się na trwalsze odmiany krystaliczne bardzo powolnie. ☒

☒ Widzimy więc, że przypadki powstawania nietrwałych odmian polimorficznych nie tylko nie należą do wyjątków, ale — przeciwnie — stanowią regułę. Sprzeczność zaś tej reguły z termodynamiką jest tylko pozorna, gdyż termodynamika głosi, że odmiana mniej trwała przekształcić się musi w odmianę trwalszą, ale nie określa czasu, w którym to przekształcenie odbyć się powinno. ☒

O zjawiskach polimorfizmu rozwiodłem się tak obszernie dlatego, że większość znanych nam substancyj krystalicznych występuje conajmniej w dwóch lub trzech, a często jeszcze większej ilości odmian polimorficznych, trwałych w różnych granicach temperatur oraz ciśnień.

Weźmy chociażby wodę, substancję tak bardzo rozpowszechnioną na powierzchni kuli ziemskiej. Jak wiadomo, ulega ona asocjacji, ponieważ para jej, której gęstość w wyższych temperaturach odpowiada wzorowi prostemu H_2O , tworzy w niższych temperaturach cząsteczki złożone z większych zespołów. W stanie ciekłym natomiast cząsteczki wody są zasocjowane i odpowiadają naogół potrójnemu wzorowi $(H_2O)_3$. Woda może występować w stanie krystalicznym w 10 różnych postaciach polimorficznych. Pięć z nich cechuje trwałość w pewnych

warunkach temperatur i ciśnienia, pozostałe zaś są nietrwałe we wszelkich temperaturach. Według badań doświadczalnych Tammanna oraz amerykańskiego Bridgmana, topografję równowag fazowych wody ilustruje częściowo wykres, przedstawiony na rys. 162, w którym uwzględniono tylko trwałe odmiany lodu.



Rys. 162.

Wykres występowania odmian lodu w zależności od ciśnienia i temperatury.

zamieniać się na lód III, którego temperatura topnienia wzrasta wraz ze wzrostem ciśnienia. W punkcie C lód ten zamienia się na lód V, zachowujący się względem ciśnienia w sposób podobny. Wreszcie w punkcie przemiany D lód V zamienia się na lód VI, którego temperatura topnienia wzrasta w dalszym ciągu wraz ze wzrostem ciśnienia i osiąga pod ciśnieniem 20000 atmosfer temperaturę $+77^{\circ}$ (t. zw. »lód gorący«).

Kwarc.

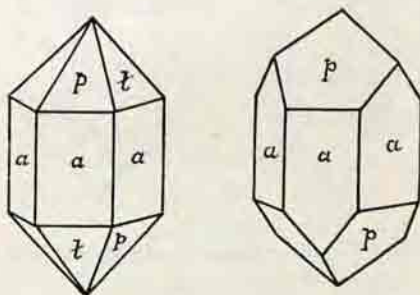
Po tej dłuższej wycieczce w dziedzinę teorii wróćmy do głównych odmian polimorficznych krzemionki i zapoznajmy się z nimi bliżej. Najważniejszą z nich i najbardziej rozpowszechnioną w przyrodzie jest niewątpliwie kwarc, krystalizujący w układzie heksagonalnym, najczęściej w postaciach, przedstawiających kombinację słupa sześciobocznego z dwoma romboedrami półściennymi (rys. 163). Kwarc, występujący w pierwotnych skałach plutonicznych, nie wykazuje zazwyczaj wyraźnej postaci krystalicznej, ziarnka zaś piasku kwarcowego są najczęściej zaokrąglone. W szczelinach skał plutonicznych spotyka się jednak niekiedy pięknie wykształcone, całkiem przezroczyste kryształy kwarcu, zwane kryształem górskim. Średnica ich dochodzi niekiedy do pół metra. Kryształy kwarcu, zabarwione na kolor fioletowy, zwą ametystem, ciemne — kwarcem przydymionym.

Własności fizyczne. Wspominaliśmy już poprzednio o gęstości kwarcu, wynoszącej w temperaturze 20° : $d_{20^{\circ}} = 2,649$. Rozszerzalność termiczna kwarcu jest niezbyt wielka i wynosi:

w kierunku głównej osi . . . $\alpha_1 = 0,00000781 = 7,81 \cdot 10^{-6}$
 „ prostopadłym do głównej osi $\alpha_2 = 0,00001419 = 14,19 \cdot 10^{-6}$.

W wyższych temperaturach rozszerzalność kwarcu wykazuje ciekawą nieprawidłowość, stwierdzoną po raz pierwszy przez Le Chateliera (1890).

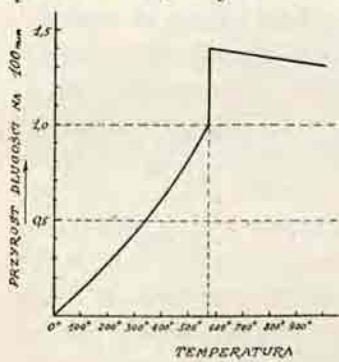
W temperaturze 575° rozszerzalność wzrasta w sposób nagły — skokowy — wskutek przemiany kwarcu zwykłego na β -kwarc. Zjawisku temu towarzyszy znaczne zwiększenie objętości. Kryształy kwarcu, ogrzane do temperatury czerwonego żaru, ulegają rozerwaniu przez wytwa-



Rys. 163.

Kryształy kwarcu.

rzające się napięcia wewnętrzne i rozpadają się na drobny proszek. Herschkowitschowi udało się zapobiec temu rozpadaniu się kryształów kwarcu przez wprowadzanie ich do



Rys. 164.

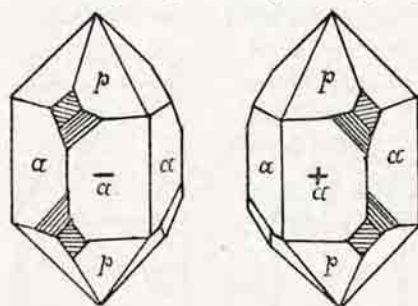
Wykres rozszerzalności cieplnej kwarcu.

pieca elektrycznego, ogrzanego poprzednio do temperatury powyżej 1000° . W warunkach tych wierzchnia warstwa kryształu bardzo szybko mięknie i staje się plastyczna, wskutek czego napięcia wewnętrzne, wywołane przez wzrost objętości, nie mogą osiągnąć wartości, przekraczających wytrzymałość kryształu.

Skręcalność optyczna. Kryształy kwarcu wykazują ciekawe własności optyczne. Skręcają one płaszczyznę drgań światła spolaryzowanego, przechodzącego przez kryształ w kierunku

jego osi głównej i wykazują ponadto w tym samym kierunku zjawisko podwójnego załamania promieni świetlnych. Skręcalność optyczna kwarcu jest uwarunkowana przez hemiedrję

jego kryształów, czyli połowiczne, jednostronne rozwinięcie pewnych płaszczyzn dodatkowych, które występują na kryształach lewoskrętnych tylko na lewej ich stronie, zaś na kryształach prawoskrętnych—tylko na stronie prawej, jak to uwidaczniają na załączonym rysunku płaszczyzny zakreskowane. Jeśli z takich hemiedrycznych, czyli półścien-nych kryształów wykroić płytki o powierzchniach prostopadłych do głównej osi krystalograficznej i przepuścić przez nie w kierunku osi głównej (czyli prostopadle do powierzchni płytek) promienie światła spolaryzowanego, to płaszczyzna drgań promieni świetlnych będzie przez jedną z tych płytek odchylona



Rys. 165.

Lewo- i prawo-skrętne kryształy kwarcu.

na lewo, przez drugą zaś na prawo. Wielkość kąta odchylenia jest wprost proporcjonalna do grubości płytki, a współczynnik proporcjonalności jest ten sam dla płytek prawo- i lewo-skrętnych.

Promienie o różnej długości fal są skręcane w różnym stopniu. Według pomiarów Soreta (1882) kąty skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego po przejściu przez płytkę kwarcową grubości 1 mm posiadają dla promieni o różnej długości fal następujące wartości:

| linja widmowa | λ długość fali | α kąt skręcania |
|---------------|------------------------|------------------------|
| A | 760,4 | 12,628° |
| C | 656,2 | 17,307° |
| $D_1 + D_2$ | 589,3 | 21,710° |
| $\frac{2}{F}$ | 486,1 | 32,749° |
| H | 396,8 | 51,182° |
| Cd18 | 257,1 | 143,229° |
| Cd25 | 219,3 | 220,691° |

Z powyższych danych wynika, że skręcalność wzrasta w miarę zmniejszania się długości fal świetlnych.

Na tej zdolności skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego polega zastosowanie kryształów kwarcu do budowy przy-

rządów optycznych, zwanych polarymetrami oraz sacharymetrami.

Dwójłomność światła. Własność podwójnego załamania światła, odkryta pod koniec XVII-go stulecia przez holenderskiego fizyka Huygensa, polega na tem, że promień światła, padający ukośnie na płytkę kwarcową i przenikający do niej, rozszczepia się na dwa promienie, załamane w różnym stopniu. Z płytki kwarcowej wychodzą przeto dwa promienie — zwyczajny i nadzwyczajny — spolaryzowane linjowo. Według pomiarów znanego fizyka francuskiego Fizeau (1864), współczynnik załamania obu tych promieni dla światła żółtego linji widmowej *D* (589,3) wynosi:

| | dla promienia zwyczajnego | nadzwyczajnego |
|-------|---------------------------|----------------|
| n_D | 1,54441 | 1,55362 . |

Podobnie jak skręcalność optyczna, dwójłomność kryształów kwarcu znalazła zastosowanie w budowie przyrządów optycznych. W wielu z nich, zwłaszcza przeznaczonych do badań ze światłem ultrafioletowym, płytki kwarcowe zastępują pryzmaty ze szpatu islandzkiego (zwane nikolami), używane do wytwarzania światła spolaryzowanego.

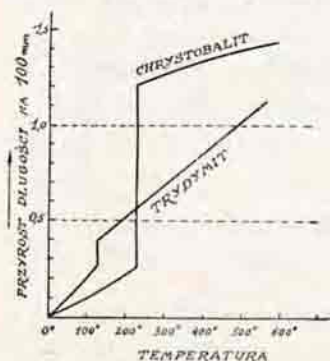
Chalcedon.

Drugą cięższą odmianę krzemionki stanowi chalcedon. Nazwą tą obejmują mineralogowie szereg nieprzezroczystych odmian krzemionki, różniących się między sobą wyglądem zewnętrznym, lecz wykazujących te same cechy fizyczne i chemiczne. Gęstość chalcedonu waha się w wąskich granicach między 2,55 a 2,58. Mineral ten nie posiada wyraźnej budowy krystalicznej, a pod mikroskopem wykazuje strukturę włóknistą. Wszystkie jego odmiany zawierają ponadto stale niewielkie ilości wody, którą tracą dopiero w temperaturze od 100—200°. To też podczas szybkiego ogrzewania rozpadają się one w sposób prawie wybuchowy wskutek wytwarzania się w ich wnętrzu pary przegrzanej, która rozrywa je na drobne cząstki.

Do głównych odmian chalcedonu należą: krzemień, występujący w większych ilościach w formacji kredowej, dalej agaty, występujące w skałach wulkanicznych, zwłaszcza bazaltach, wreszcie onyks, używany do wyrobu kamei i sygnetów.

Odmiany krzemionki krystalicznej o mniejszej gęstości.

Do tej kategorii zaliczamy, jak już wspominaliśmy, trydymit oraz chrystobalit. Trydymit, o gęstości $d = 2,31$, wykazuje złożoną budowę krystalograficzną — pseudoheksagonalną, występuje w mikroskopowych kryształach we wszystkich skałach wulkanicznych, zwłaszcza lawach, a nadto w ceglach ogniotrwałych, wystawionych na długotrwałe działanie wyższych temperatur.



Rys. 166.

Wykres rozszerzalności cieplnej chrystobalitu i trydymitu.

W temperaturze 117° trydymit ulega naglej przemianie polimorficznej na β -trydymit. Przemianie tej towarzyszy zwiększenie objętości, jak to wynika z załączonego wykresu na rysunku 166. Przemiana ta jest całkowicie odwracalna, wskutek czego przez obniżenie temperatury poniżej 117° β -trydymit zamienia się zpowrotem na zwykły α -trydymit.

Druga odmiana lekkiej krzemionki krystalicznej, chrystobalit, o gęstości $d = 2,35$, tworzy białe kryształy piramidalne, należące do układu tetragonalnego (kwadratowego). Podobnie jak trydymit ulega on w temperaturze około 230° przemianie odwracalnej na β -chrystobalit. Przemiana ta połączona jest ze znacznym zwiększeniem objętości.

Krzemionka bezpostaciowa. Szkło kwarcowe.

W przyrodzie spotyka się dość często bezpostaciowa odmiana krzemionki, zawierająca stale większe lub mniejsze ilości wody, przypuszczalnie związanej chemicznie. Krzemionka ta powstała wskutek stopniowego, powolnego odwodnienia galaretowatego wodorotlenku krzemowego $\text{Si}(\text{OH})_4$, to też należy ją uważać za krzemionkę koloidalną, o której później będzie mowa.

Właściwą krzemionkę bezpostaciową otrzymujemy przez stopienie kwarcu w płomieniu wodorowym. Pierwszy Gaudin w r. 1865 stopił kwarc w płomieniu dmuchawki wodorowej i otrzymał prawdziwe szkło kwarcowe. Moissan stopił następnie w r. 1893 większe ilości krzemionki w piecu elektrycznym i utorował w ten sposób drogę do technicznego otrzy-

mywania szkła kwarcowego i wyrobu naczyń kwarcowych, stosowanych w laboratorjach chemicznych.

Krzemionka bezpostaciowa posiada gęstość $d=2,2$, znacznie mniejszą od gęstości kwarcu ($d=2,65$). Z własności fizycznych niewątpliwie najważniejsza jest jej nadzwyczaj mała rozszerzalność cieplna. Współczynnik rozszerzalności cieplnej szkła kwarcowego w granicach temperatur od 0° do 1000° jest prawie 30 razy mniejszy od współczynnika rozszerzalności kwarcu i wynosi według pomiarów Le Chateliera $\alpha=0,00000054=54 \cdot 10^{-8}$ i nie ulega zmianom w zależności od wzrostu temperatury.

Ta własność szkła kwarcowego jest bardzo cenna, umożliwia bowiem stosowanie go do wyrobu naczyń chemicznych. Wskutek małej rozszerzalności szkło kwarcowe wytrzymuje bardzo dobrze gwałtowne zmiany temperatur. Naczynia kwarcowe można bezkarnie ogrzewać do temperatury czerwonego żaru i następnie raptownie ochładzać przez pogrążenie do zimnej wody, bez obawy o pęknięcie.

Szkło kwarcowe jest odporne na działanie kwasów mineralnych, z wyjątkiem kwasu fluorowodorowego oraz ortofosforowego i wykazuje pod tym względem wyższość nad zwykłym szkłem. Ługi stężone nadgryzają natomiast i rozpuszczają szkło kwarcowe znacznie łatwiej aniżeli szkło zwykłe. W wyższych temperaturach od 1000° — 1400° , szkło kwarcowe przepuszcza z łatwością gazy (hel już w temperaturze 220°) i dlatego w warunkach tych nie może zastąpić nawet porcelany.

Istnieją dwa rodzaje szkła kwarcowego, jeden z nich jest całkiem przezroczysty, drugi zaś mleczny. Przezroczyste szkło kwarcowe otrzymujemy przez stopienie kryształów kwarcu w płomieniu dmuchawki tleno-wodorowej lub tleno-acetylenowej. Wyrób naczyń ze szkła kwarcowego przezroczystego jest bardzo kosztowny i uciążliwy, ponieważ kwarc krystaliczny topi się dopiero w temperaturze 1710° , a stopiony daje się obrabiać i wydymać w granicach temperatur od 1500 do 1600° , podczas gdy szkło zwykłe daje się wydymać w granicach temperatur od 700 do 800° .

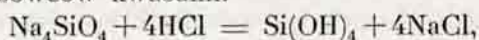
Nieprzezroczyste szkło kwarcowe otrzymuje się w piecach elektrycznych przez częściowe tylko nadtopienie krzemionki rozdrobnionej. Zjawisko tego nadtopienia (ciastowatości) tłumaczy się tem, że podczas szybkiego ogrzewania zwykły kwarc nie zdąży ulec całkowitej przemianie na trydymit i chrystoba-

lit, wobec czego w pobliżu temperatury topnienia mamy do czynienia z mieszaniną co najmniej trzech odmian krzemionki. W tym stanie »nadtopienia« wykazuje on znaczny stopień plastyczności i nadaje się do wyrobu zwykłych naczyń chemicznych, t. zw. »silikonowych«.

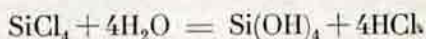
Krzemionka uwodniona — koloidalna.

W przyrodzie istnieją naturalne krzemionki uwodnione, np. opal, będący mleczną masą przeświecającą o pięknej grze kolorów, lub też t. zw. ziemia okrzemkowa, składająca się z mikroskopowych skorupki okrzemków, stosowana na wielką skalę do wyrobu dynamitu oraz do polerowania metali. Twardość tych uwodnionych krzemionek jest niemal identyczna z twardością kwarcu, a zawartość wody waha się w szerokich granicach od 5 do 12%, co odpowiada wzorom stechiometrycznym $3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — $6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Wodę tę tracą one z łatwością w temperaturach niewiele wyższych ponad 100° . Jeżeli zatem istnieją określone wodziany krzemionki, to muszą być one związkami chemicznymi bardzo nietrwałymi.

Uwodnioną krzemionkę można otrzymać sposobami laboratoryjnymi zarówno pod postacią hydrozolu, jak i hydrożelu, czyli w stanie galaretowatym, rozkładając wodne roztwory ortokrzemianów potasowców kwasami:



lub też działając wodą na czterochlorek albo czterofluorek krzemu:

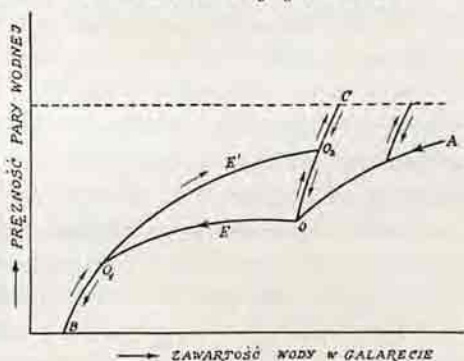


Powstają przytem galaretowate osady uwodnionej krzemionki, zawierające wolne kwasy krzemowe, wykazujące rozmaite stosunki krzemionki do wody. Thomas Graham ogłosił w r. 1862 pierwsze bardzo ciekawe wyniki badań nad koloidalnym kwasem krzemowym i między innemi doszedł do wniosku, że galarety te zawierają około 22% wody, co odpowiadałoby w przybliżeniu wzorowi kwasu ortokrzemowego $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Si}(\text{OH})_4$.

W r. 1896 uczony holenderski van Bemmelen ogłosił wyniki bardzo wyczerpujących badań nad zachowaniem się koloidalnych kwasów krzemowych. Doszedł on do wniosku, że w rzeczywistości nie istnieją określone wodziany krzemionki, opisywane zazwyczaj w podręcznikach chemicznych. Stwierdził, że

podczas powolnego odwadniania galaretowatego kwasu krzemowego w stałej temperaturze prężność pary wodnej tego kwasu bynajmniej nie jest stała, lecz zmienia się w sposób ciągły. Obserwowane przezeń zjawiska przebiegu odwadniania ilustruje załączony wykres (rys. 167), w którym jako odcięte podano zawartość wody w galarecie krzemionkowej, jako rzędne — prężności pary wodnej, będącej w równowadze z galaretą podczas procesu odwadniania, względnie uwadniania.

Jeśli będziemy poddawać galaretowaty kwas krzemowy powolnemu odwadnianiu w stałej temperaturze, to początkowo krzywa odwadniania przebiega w sposób ciągły od punktu wyjściowego *A* aż do punktu przemiany *O*. W tym ostat-



Rys. 167.

Krzywe odwadniania i uwadniania galarety krzemionki.

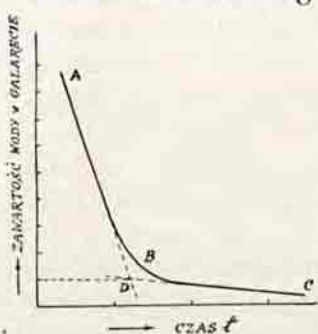
nim punkcie krzywa odwadniania zmienia dotychczasowy swój kierunek, przebiegając odtąd mniej stromo, a sama galareta zaczyna jednocześnie mętnieć i staje się mleczna. Ponowna zmiana kierunku krzywej odwadniania zachodzi w punkcie O_1 , w którym galareta staje się ponownie przezroczysta. Galareta, prawie całkowicie odwodniona i wystawiona na działanie atmosfery o większej prężności pary wodnej, pobiera z niej wodę, ulegając uwodnieniu. Krzywa uwodnienia zlewa się jednak z krzywą odwodnienia tylko na odcinku BO_1 . Powyżej punktu O_1 przebiega ona ponad krzywą odwodnienia OEO_1 , wzdłuż drogi $O_1E'O_2$, a następnie od punktu O_2 wzdłuż drogi O_2C . Podczas ponownego odwadniania galarety proces ten będzie przebiegał wzdłuż krzywych CO_2O oraz OO_1B — a proces ponownego uwadniania wzdłuż poprzedniej drogi $BO_1E'O_2C$.

Na zasadzie tych danych doświadczalnych van Bemmelen doszedł do wniosku, że woda, zawarta w krzemionce galaretowatej, nie jest przez nią związana chemicznie — w określonym stałym stosunku stechiometrycznym, lecz jest tylko pochłonięta, — z a a d s o r b o w a n a fizycznie. Dlatego też nie jest ona przez nią zatrzymywana z jednakową siłą, jak np. woda

krystalizacyjna przez sole uwodnione, lecz tem silniej im dalej posunął się proces odwodnienia.

Galareta krzemionkowa zawiera najwyżej 330 cząsteczek wody na 1 cząsteczkę krzemionki; wodę tę można częściowo usunąć zapomocą wyciskania. Galareta, zawierająca 30 cząsteczek wody na 1 cząsteczkę krzemionki, daje się już krajać, zawierająca 10 cząsteczek wody, jest krucha, wreszcie gdy zawiera 6 cząsteczek wody, jest suchym proszkiem.

Przeciwko wywodom van Bemmelen, a w obronie istnienia określonych wodzianów krzemionki wystąpił w r. 1905 znany mineralog wiedeński Gustaw Tschermak. Podobnie jak van Bemmelen, zbadał on doświadczalnie procesy odwadniania krzemionki galaretowatej, wydzielonej z różnych krze-



Rys. 168.

Wykres przebiegu odwadniania galarety.

mianów naturalnych, jednak metodą dynamiczną, a nie statyczną. Innymi słowy zbadał on szybkość przebiegu odwadniania różnych galaret krzemionkowych w stałej temperaturze i zauważył, że krzywa szybkości odwodnienia ABC daje się rozpatrywać jako złożona z dwóch prostych AD i DC , przecinających się w punkcie D (rys 168). Pierwsza z nich, AD odpowiada początkowemu szybkiemu przebiegowi procesu odwadniania i ma wyrażać według Tschermaka proces ulatniania się wody krystalizacyjnej. Druga prosta DC odpowiada natomiast dalszemu powolnemu przebiegowi procesu odwadniania i wyraża proces ulatniania się wody chemicznie związanej, czyli wody, zawartej w wodzianach krzemionki. Punkt D , w którym obie te proste wzajemnie się przecinają, powinien przeto odpowiadać zawartości wody w badanym wodzianie krzemionki.

Tschermak zbadał krzywe odwadniania krzemionek galaretowatych, wydzielonych z różnych krzemianów naturalnych, i z oznaczeń położenia punktu D doszedł do wniosku, że istnieje szereg odrębnych wodzianów krzemionki, z których jakoby najważniejsze są następujące:

kw. ortokrzemowy H_4SiO_4 czyli $SiO_2 \cdot 2H_2O$,
 „ metakrzemowy H_2SiO_3 „ $SiO_2 \cdot H_2O$,

| | |
|----------------|---|
| kwas leucytowy | $H_4Si_2O_6$ czyli $2SiO_2 \cdot 2H_2O$, |
| „ granatowy | $H_4Si_3O_8$ „ $3SiO_2 \cdot 2H_2O$, |
| „ albitowy | $H_2Si_3O_7$ „ $3SiO_2 \cdot H_2O$. |

Badania Tschermaka uzasadniają prawdopodobieństwo istnienia w stanie wolnym różnych kwasów krzemowych, odpowiadających różnym wielokrzemianom, występującym w przyrodzie.

KWASY KRZEMOWE ROZPUSZCZALNE.

⊗ Już Graham w klasycznych swoich badaniach nad koloidalnymi roztworami kwasu krzemowego zauważył, że podczas dializy koloidalnego roztworu krzemionki, strąconej z roztworu szkła wodnego zapomocą kwasu solnego, część kwasu krzemowego dializuje przez przeponę, tworzy więc roztwór prawdziwy. Własności rozpuszczalnego kwasu krzemowego zostały zbadane dopiero w najnowszych czasach (w r. 1925—1929) przez Willstättera i jego współpracowników: Krauta i Lobingera. Sposób otrzymywania tego kwasu, stosowany przez nich, polega na tem, że destylują oni czterochlorek krzemu w prądzie suchego azotu i wprowadzają go do mieszaniny lodu z wodą. Wskutek hydrolizy powstaje kwas jednokrzemowy, któremu przypisują wzór H_2SiO_3 :



Powstający równocześnie kwas solny autorzy usuwają zapomocą tlenku srebra:

$$2HCl + Ag_2O = 2AgCl + H_2O.$$

W roztworze pozostaje czysty kwas jednokrzemowy, który powoli ulega polimeryzacji na kwas dwukrzemowy, trójkrzemowy i t. d. Wreszcie powstają nierozpuszczalne kwasy wielokrzemowe, tworzące znane koloidalne roztwory. ⊗

⊗ Zarówno kwas jednokrzemowy, jak i pierwsze produkty jego kondensacji (kwasy »oligokrzemowe«), nie dają osadu z roztworem białka, łatwo dializują przez przeponę zwierzęcą (pęcherz rybi) i wywołują znaczne obniżenia temperatury zamarzania, czem się zasadniczo różnią od roztworów koloidalnych kwasów wielokrzemowych (hydrozoli). Ciężar cząsteczkowy odpowiada początkowo jednocząstkowemu wzorowi (H_2SiO_3), później wzrasta stopniowo wskutek powolnej polimeryzacji. Kwas jednokrzemowy jest nieco lotny z parą wodną (podobnie jak kwas borowy). ⊗

⊗ Skamieniałości zwierząt i roślin powstały w przyrodzie— być może — w ten sposób, że tkanki roślinne i zwierzęce zostały niegdyś przepojone roztworami tych kwasów rozpuszczalnych, z których powstał następnie szkielet krzemionki. ⊗

KWASY KRZEMOWE KOLOIDALNE.

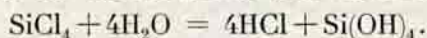
Dwutlenek krzemu jest to bezwodnik kwasu metakrzemowego H_2SiO_3 , posiadającego wzór podobny do wzoru kwasu węglowego H_2CO_3 , lub też ściślej mówiąc, bezwodnik szeregu kwasów krzemowych i wielokrzemowych, wyprowadzających się od t. zw. kwasu ortokrzemowego $\text{Si}(\text{OH})_4$ przez stratę pewnej ilości cząsteczek wody, w myśl ogólnego równania:



Wszystkie te kwasy krzemowe, o ile rzeczywiście istnieją w stanie wolnym, są substancjami koloidalnymi, występują pod postacią galaret i nie dają się otrzymać w stanie chemicznie czystym. Dlatego też wiadomości nasze o kwasach krzemowych oraz wielokrzemowych są dotychczas urywkowe i niepewne. Od tych hipotetycznych kwasów krzemowych oraz kwasów wielokrzemowych wyprowadza się jednak szereg soli, występujących w przyrodzie pod postacią różnych minerałów. Z soli tych i ich składu chemicznego możemy, odwrotnie, wnioskować o istnieniu i składzie odpowiadających im kwasów krzemowych.

Kwas ortokrzemowy $\text{Si}(\text{OH})_4$.

Kwas ortokrzemowy $\text{Si}(\text{OH})_4$ otrzymuje się w stanie wolnym przez działanie wodą na związki chlorowcowe krzemu, w szczególności na czterofluorek oraz czterochlorek krzemu:



Można go otrzymać również zapomocą rozkładu wodnych roztworów metakrzemianów potasowców silnymi kwasami mineralnymi, jak np.:



Kwas ten jest substancją galaretowatą, tworzącą z wodą roztwory koloidalne. Z soli kwasu ortokrzemowego tylko sole potasowców są w wodzie łatwo rozpuszczalne.

Kwas ortokrzemowy traci bardzo łatwo część wody podczas przemycania go alkoholem oraz suszenia zapomocą wyciskania

galarety bibuła. Zamienia się przytem rzekomo na kwas metakrzemowy $\text{SiO}(\text{OH})_2$, będący również substancją galaretowatą bardzo nietrwałą. Metakrzemiany potasowców są w wodzie łatworozpuszczalne.

Oba wymienione wyżej kwasy należą do kategorii najslabszych kwasów mineralnych, to też wodne roztwory ich soli są prawie całkowicie shydrolizowane na wolny kwas oraz wolną zasadę:

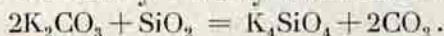


wskutek czego wykazują reakcję silnie alkaliczną. Kwasy krzemowe są tak słabe, że nawet wolny dwutlenek węgla wycisnia je z roztworów ich soli i wydziela galaretowaty kwas ortokrzemowy.

Z tego względu nie tworzą one soli ze słabemi zasadami tego typu, jak np. wodorotlenek amonowy. Jeśli przeto wodny roztwór ortokrzemianu potasowego K_4SiO_4 zadać nasyconym roztworem chlorku amonu, to wydzieli się z roztworu galaretowaty wolny kwas krzemowy w myśl równania:



W wysokich temperaturach, wobec nielotności dwutlenku krzemu, stosunek mocy kwasu krzemowego do kwasu węglowego zmienia się jednak na korzyść kwasu krzemowego. Dlatego też, jakeśmy to już poprzednio omówili, krzemionka, wprowadzona do stopionych węglanów potasowców, rozkłada je gwałtownie na krzemiany i wolny dwutlenek węgla:



Otrzymane w ten sposób stopy krzemianów sodu i potasu z krzemionką, których skład odpowiada w przybliżeniu wzorowi $3\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ lub $3\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$, nazywają się powszechnie szkłem wodnem, ponieważ łatwo rozpuszczają się w wodzie. Szkło wodne bywa stosowane w praktyce do pokrywania malowideł ściennych, w celu zabezpieczenia ich od wpływów atmosferycznych. Stosuje się je również do nasycania tkanin w celu uczynienia ich niepalnemi; podczas wysychania szkła wodnego, wydziela się bowiem z niego galaretowaty kwas krzemowy, który po pewnym czasie staje się nierozpuszczalny w wodzie. Szkło wodne, zmieszane z kaolinem lub azbestem, jest stosowane jako kit, służący do uszczelniania naczyń oraz jako t.zw. kit szklarski. Znajduje ono również zastosowanie do utrwalania nawierzchni dróg.

Ciepło powstawania krzemianów z krzemionki i tlenków metali jest znacznie mniejsze od ciepła powstawania odpowiednich węglanów, jak to wynika z następujących danych liczbowych: $\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + 73,2 \text{ Kal.}$ $\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 39,7 \text{ Kal.}$ $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + 42,6 \text{ Kal.}$ $\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + 17,4 \text{ Kal.,}$ rozkład węglanów przez działanie krzemionki jest zatem reakcją endotermiczną:

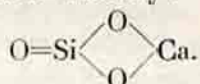


która może zachodzić tylko w wysokiej temperaturze.

KRZEMIANY.

Krzemiany potasowców wyróżniają się tem tylko, że są jedynymi krzemianami łatworozpuszczalnymi w wodzie. Z pośród krzemianów wapniowców zasługują natomiast na uwagę krzemiany wapnia oraz magnezu, ze względu na ich występowanie w przyrodzie i w niektórych produktach technicznych.

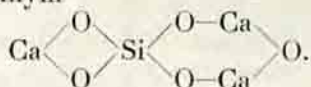
Wapń tworzy z krzemionką trzy różne sole, a mianowicie: krzemiany jedno-, dwu- i trój-wapniowy. Krzemian jednowapniowy CaSiO_3 , występuje w przyrodzie pod postacią minerału, zwanego wollastonitem, najczęściej w warstwach węglanów, stykających się bezpośrednio z lawami wulkanicznymi. Znajduje się on również w kwaśnych żużlach wielkopiecowych. Posiada następujący wzór budowy:



Krzemian dwuwapniowy Ca_2SiO_4 otrzymuje się przez stapianie krzemionki z węglanem wapnia w temperaturze 1600° . Stop ten wykazuje podczas ochładzania bardzo ciekawe zjawisko, gdyż po skrzepnięciu zaczyna on w pewnym momencie pęcznieć i rozpada się na mialki proszek. Wynika to stąd, że krzemian dwuwapniowy Ca_2SiO_4 występuje w trzech odmianach polimorficznych: w odmianie α -jednoskośnej o gęstości $d=3,27$, która w temperaturze 1410° zamienia się na odmianę β -rombową o gęstości $d=3,28$; ta zaś zamienia się w temperaturze 675° na odmianę γ —o gęstości $d=2,974$. Tej ostatniej przemianie towarzyszy bardzo znaczne zwiększenie objętości. Wytwarza ono wielkie napięcia wewnętrzne, powodujące rozpad kryształów na drobny proszek. Krzemianowi dwuwapniowemu przypisujemy następujący wzór budowy:



Krzemian trójwapniowy Ca_3SiO_5 stanowi zdaniem Le Chateliera główny składnik cementów hydraulicznych, powodujący ich krzepnięcie pod wodą. Jest to krzemian zasadowy o wzorze strukturalnym



Dosyć rozpowszechnione w przyrodzie są również krzemiany magnezu. Istnieją dwa bezwodne krzemiany magnezu: MgSiO_3 i Mg_2SiO_4 . Pierwszy z nich tworzy szereg kryształów mieszanych z glinokrzemianami oraz krzemianami potasowców, należącymi do grupy pyroksenów i amfiboli. Znany jest ponadto szereg uwodnionych krzemianów magnezu, w przyrodzie bardzo rozpowszechnionych, tworzących nieraz całe masywy skał, jak np. $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — będący głównym składnikiem serpentynów, dalej $2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — znany pod nazwą pianki morskiej, $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — tworzący masy tłuste w dotknięciu, zwane talkiem, i t.p.

KWASY WIELOKRZEMOWE ORAZ WIELOKRZEMIANY.

Prócz prostych krzemianów, wyprowadzających się od kwasu orto-, względnie meta-krzemowego, istnieje w przyrodzie wielka ilość krzemianów bardziej złożonych, zwanych wielokrzemianami. Budowa chemiczna tych wielokrzemianów naturalnych nie została dotychczas dostatecznie wyświetlona i dlatego klasyfikacja chemiczna tych soli oraz złożonych kwasów wielokrzemowych, od których się one wyprowadzają, nie mogła być podana. Nierozpuszczalność wielokrzemianów w wodzie oraz zjawiska ich izomerji, polimerji i polimorfizmu utrudniają w wysokim stopniu pomyślnie rozwiązanie tego zadania.

Wobec zupełnego niemal braku danych doświadczalnych, pozwalających na wyprowadzanie wielokrzemianów od pewnych określonych kwasów wielokrzemowych, klasyfikacja chemiczna wielokrzemianów naturalnych opiera się dotychczas wyłącznie niemal na ich składzie empirycznym oraz cechach krystalograficznych. Za podstawę najdawniejszej klasyfikacji chemicznej wielokrzemianów przyjęto stosunek występujących w nich atomów tlenu, związanych z krzemem, do ilości atomów tlenu

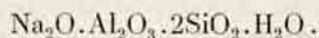
związanych z metalem. Klasyfikacja ta opiera się na poglądach dualistycznych Berzeliusa, według których sole byłyby połączeniami bezwodników kwasowych z tlenkami zasadowymi. Z poglądów tych wynika, że stosunek liczby atomów tlenu pochodzenia kwasowego do liczby atomów tlenu pochodzenia zasadowego w solach normalnych tego samego kwasu winien być stały i niezmienny, bez względu na wartościowość wchodzącego w ich skład metalu. Tak np. dla węglanów i siarczanów normalnych będziemy mieli:

| Stosunek: $\frac{O^-}{O^+}$ | | Stosunek: $\frac{O^-}{O^+}$ | |
|-------------------------------|---|-------------------------------|---|
| $CO_2 \cdot Na_2O$ | 2 | $SO_3 \cdot Na_2O$ | 3 |
| $CO_2 \cdot FeO$ | 2 | $SO_3 \cdot FeO$ | 3 |
| $3CO_2 \cdot Fe_2O_3$ | 2 | $3SO_3 \cdot Fe_2O_3$ | 3 |

Stosując tę zasadę do omówionych poprzednio prostych krzemianów, mianowicie do orto- i meta-krzemianów, będziemy mieli:

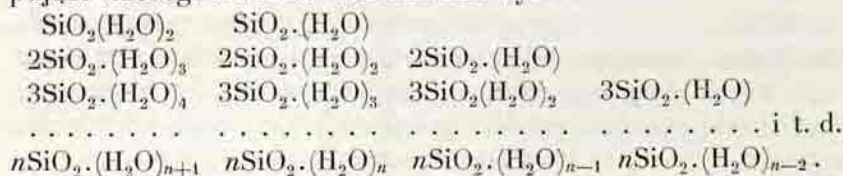
| Metakrzemiany | Stosunek: $\frac{O^-}{O^+}$ | Ortokrzemiany | Stosunek: $\frac{O^-}{O^+}$ |
|--------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|
| $SiO_2 \cdot K_2O$ | 2 | $SiO_2 \cdot 2K_2O$ | 1 |
| $SiO_2 \cdot CaO$ | 2 | $SiO_2 \cdot 2CaO$ | 1 |
| $SiO_2 \cdot MgO$ | 2 | $SiO_2 \cdot 2MgO$ | 1 |
| $SiO_2 \cdot ZnO$ | 2 | $SiO_2 \cdot 2FeO$ | 1 |

Niestety zasada ta, nie daje pomyślnych wyników w zastosowaniu do złożonych wielokrzemianów naturalnych. Nie doprowadziła ona dotąd do podziału tych soli na grupy naturalne, wykazujące wspólne cechy chemiczne, fizyczne oraz krystalograficzne. W mineralogji zachował się jednak dotychczas zwyczaj wyrażania składu chemicznego wielokrzemianów zapomocą wzorów dualistycznych Berzeliusa, uwidaczniających rodzaj oraz liczbę poszczególnych tlenków, wchodzących w ich skład, jak np.



Inną próbę systematyki chemicznej wielokrzemianów podał znacznie później znany chemik francuski Würtz. Opiera się on na tem, że wzory wszystkich kwasów wielokrzemowych wprowadza się z wzoru kwasu ortokrzemowego $Si(OH)_4$,

przez odjęcie od n cząsteczek kwasu $(n-1)$ do $(2n-1)$ cząsteczek wody. Stosując konsekwentnie tę zasadę, otrzymamy następujące szeregi kwasów wielokrzemowych:



Wzory powyższe wyrażają na pierwszy rzut oka w sposób bardzo przejrzysty i systematyczny skład empiryczny kwasów wielokrzemowych, nie zdają one jednak sprawy z właściwości chemicznych i cech mineralogicznych odpowiednich krzemianów naturalnych. Wobec tego oparta na nich systematyka wielokrzemianów nie posiada wartości teoretycznej ani też praktycznej. Z tego względu mineralogowie posilkują się dotychczas klasyfikacją mineralogiczno-petrograficzną wielokrzemianów, uwzględniającą przedewszystkiem ich cechy krystalograficzne, zjawiska izomorfizmu oraz genezę poszczególnych związków.

⊗ Ze względu na mnogość związków, chemia krzemianów przypomina nam znów chemję związków węgla. Zasadnicza różnica pomiędzy szeregiem krzemianów i szeregami związków węglowych polega na tem, że w krzemianach pojedyncze atomy krzemu związane są z sobą w cząsteczce zapomocą atomów tlenu, podczas gdy atomy węgla wiążą się ze sobą bezpośrednio, tworząc długie »łańcuchy« i złożone »pierścienie«. Dalsza różnica przejawia się w zachowaniu się obu kategorii związków względem rozpuszczalników. Podczas gdy związki organiczne są poczęści lotne i w znacznej większości rozpuszczalne w różnych rozpuszczalnikach, krzemiany ani nie są lotne, ani też nie rozpuszczają się w zwykłych rozpuszczalnikach. Z tego powodu brak nam metod do oznaczania ciężarów cząsteczkowych krzemianów, co stanowiłoby podstawę ich klasyfikacji. Jeśli dodamy do tego, że krzemiany są niezdolne do reakcyj chemicznych w temperaturach zwykłych, do reakcyj podstawiania lub przyłączania (które odgrywają tak doniosłą rolę w chemji »organicznej«), to zrozumiemy, dlaczego »chemia krzemianów« dotąd właściwie nie istnieje, dlaczego dotąd brak danych doświadczalnych do sądzenia o wielkości i budowie ich cząsteczek. ⊗

⊗ Wszystko, co dotąd powiedziano w tej materji, a w szczególności podane przez niektórych autorów wzory budowy bardziej złożonych krzemianów, opierają się na hipotezach. Jako przykłady podobnych wzorów budowy przytoczyć można bardzo dowcipne pomysły Wernadskiego oraz hipotezy braci Aschów, dotyczące budowy glinokrzemianów. O tych związkach, posiadających nie tylko znaczenie teoretyczne, ale również wybitną doniosłość techniczną, pomówimy w rozdziale, dotyczącym glinu. ⊗

⊗ Rozwiązania wielu zagadnień, dotyczących prawidłowego podziału krzemianów i glinokrzemianów przyrodzonych, należałoby oczekiwać od prób syntezy minerałów. W tym względzie wielką doniosłość posiadają badania doświadczalne, przeprowadzone przez Morozewicza, obecnego dyrektora Państwowego Instytutu Geologicznego. Badacz ten poddawał bardzo powolnemu oziębianiu wielkie ilości stopów krzemianów, starając się w ten sposób naśladować warunki, w których powstały one w przyrodzie i otrzymał w ten sposób znaczną ilość »sztucznych« minerałów w postaci doskonałych kryształów. Inną drogę, prowadzącą do racjonalnego podziału krzemianów, stanowi zastosowanie teorii faz, oparte na badaniu wykresów krzepnięcia stopów, których przykłady podaliśmy już na str. 466 i nast. Należy jednak pamiętać, że stopy krzemianów, odpowiadające pod względem składu naturalnym »magma«, z których wykryły się w przyrodzie minerały, są bardzo złożone, zawierają bowiem nie 2, lecz 3, 4 i często jeszcze większą ilość składników. Badania tych złożonych układów wymagają więc wielu żmudnych doświadczeń i były dotąd przeprowadzone w nielicznych przypadkach. Pozostawimy je więc na uboczu. ⊗

Poświęćmy natomiast nieco więcej miejsca pewnym stopom krzemianów, zwanym szklami, posiadającym wielką doniosłość praktyczną.

S Z K L A .

Stan szklisty — bezpostaciowy. Jedną z najciekawszych, a zarazem i najważniejszych właściwości krzemionki jest jej zdolność do występowania w stanie szklistym, czyli bezpostaciowym. Z prostszych związków chemicznych tylko trójtlenek boru B_2O_3 oraz pięciotlenek fosforu P_2O_5 wykazują podobną właściwość.

Bezpostaciowość jest cechą charakterystyczną stanu gazo-

wego i ciekłego materji, wszystkie bowiem gazy i ciecze nie posiadają trwałych, określonych kształtów i postaci zewnętrznych. Wszystkie natomiast substancje stałe posiadają pewną określoną postać zewnętrzną, postać prawidłowych wielościannów, którą starają się zachować. Te wielościanny prawidłowe nazywamy kryształami. Wiemy ponadto, że przejście materji ze stanu stałego krystalicznego do ciekłego odbywa się w sposób nagły — skokowy, w pewnych temperaturach stałych, zwanych temperaturami topnienia lub krzepnięcia.

Istnieje jednak wiele substancyj napozór stałych, które nie posiadają widocznej budowy krystalicznej i określonych temperatur topnienia; przeciwnie, przejście ze stanu stałego, sztywnego do stanu ciekłego zachodzi w nich stopniowo, w szerokim przedziale temperatur. Substancje takie zwiemy bezpostaciowymi. Uważamy je za ciecze sztywne, t.j. takie, których tarcie wewnętrzne jest bardzo wielkie. Wraz ze wzrostem temperatury tarcie to stopniowo maleje, substancja sztywna staje się naprzód plastyczna, miękka, wreszcie łatwo płynna.

Substancje stałe krystaliczne są naogół anizotropowe, czyli różnokierunkowe, t.j. wykazują w różnych kierunkach różne własności fizyczne, np. różną twardość, elastyczność, różne przewodnictwo cieplne i elektryczne, wreszcie różne współczynniki załamania światła. Tylko substancje stałe, krystalizujące w układzie regularnym, są izotropowe, czyli równokierunkowe np. pod względem optycznym, t.j. wykazują jednakowe własności optyczne we wszystkich kierunkach. Wszystkie substancje bezpostaciowe — szkliste, są również izotropowe czyli równokierunkowe.

Jedną z najważniejszych cech optycznych substancyj izotropowych bezbarwnych, zatem zarówno substancyj szklistych, jak i kryształów układu regularnego, jest ich przezroczystość. Całkiem przezroczyste, nawet w bardzo grubych warstwach, są tylko kryształy soli kamiennej oraz zwykłe szkło. Kryształy szpatu islandzkiego lub kwarcu, nawet najjaśniejsze, są natomiast zupełnie przezroczyste tylko w stosunkowo cienkich warstwach, w grubych zaś warstwach przeświecają, lecz nie są całkiem przezroczyste.

Wiemy również, że większość cieczy daje się wprawdzie przechłodzić poniżej temperatury krzepnięcia, ten stan prze-

chłodzenia jest jednak wysoce nietrwały i częstokroć samorzutnie zamienia się na stan krystaliczny. Krzemionka, trójtlenek boru oraz pięciotlenek fosforu posiadają natomiast tę właściwość, że po stopieniu dają się z łatwością przechłodzić do temperatury dość niskiej, w której stają się sztywne, i stan ten zachowują bardzo długo. Przyczyną tego jest wielkie tarcie wewnętrzne tych substancyj w stanie ciekłym w pobliżu ich temperatury krzepnięcia. Tarcie to, utrudniające samorzutną krystalizację, szybko wzrasta wraz ze spadkiem temperatury.

Ta zdolność krzemionki, trójtlenku boru oraz pięciotlenku fosforu do występowania w stanie szklistym jest charakterystyczna nie tylko dla nich samych, lecz również i dla ich soli. Jest to bardzo charakterystyczne, bo naogół sole wykazują silną tendencję do występowania w stanie krystalicznym.

Stopiona krzemionka rozpuszcza ponadto dowolne ilości krzemianów, tworząc z nimi po ochłodzeniu stopy jednorodne, masy szkliste, zwane »szklami«. W przeciwieństwie do krzemionki trójtlenek boru rozpuszcza tylko ograniczone ilości boranów. Jeśli bowiem do stopionego w tyglu boraksu (lub jakiegokolwiek innego boranu) będziemy dodawali stopniowo coraz większych ilości bezwodnika kwasu borowego, to w pewnej chwili stop podzieli się na dwie warstwy: dolną, zawierającą mieszaninę soli z bezwodnikiem borowym oraz górną, składającą się z czystego prawie bezwodnika borowego.

Szkła użytkowe. Od szkieł użytkowych wymagana jest prócz przezroczystości, znaczna wytrzymałość na deformację mechaniczną oraz odporność na działanie czynników atmosferycznych, w szczególności wody. Warunkom tym odpowiadają wyłącznie szkła krzemionkowe, szkła borowe i fosforowe są bowiem w wodzie łatwo rozpuszczalne.

Omówiliśmy już wyżej szkło »kwarcowe«, otrzymywane przez stapianie czystej krzemionki. Wyrób naczyń i przedmiotów ze szkła kwarcowego jest bardzo kosztowny i trudny ze względu na wysoką temperaturę topnienia kwarcu. Dlatego zwykle szkła techniczne wyrabia się nie z czystej krzemionki, lecz z mieszanin krzemionki z krzemianami potasowców i wapniowców. Przez dodanie krzemianów temperatura topnienia krzemionki obniża się o 900°, a więc do temperatury 800°, temperatura zaś, w której szkło krzemionkowe staje się na tyle

»plastyczne«, iż daje się wydymać, leży w granicach od 600 do 800°. Okoliczność ta posiada zasadnicze znaczenie dla całego przemysłu szklarskiego, umożliwia bowiem obróbkę mechaniczną szkła w tym jego stanie ciastowatości.

⊗ Większość wyrobów szklanych, w szczególności butelki i inne naczynia, przygotowuje się w hutach zapomocą »wydmuchiwania«. Najważniejszym instrumentem szklarza jest poprostu »rurka do dmuchania«. Jest to rura żelazna, około metra długości, otoczona płaszczem drewnianym. Z jednego końca posiada ona munsztuk do dmuchania, z drugiego — rozszerzenie do nabierania szkła. Szklarz zanurza rozszerzony koniec rurki do roztopionego szkła i wydmuchuje szkło, obracając rurkę dokoła jej osi. Aby nadać wydmuchanej plastycznej masie kształt pożądany opuszcza rurkę ku dołowi, albo też podnosi ją do góry. Butelki wydmuchuje się zwykle w składanych formach metalicznych. W ostatnich czasach jednak używa się do masowej produkcji butelek maszyn z mechanicznem dmuchaniem. ⊗

⊗ Aby otrzymać rurki szklane, dwaj szklarze nabierają szkła i rozciągają nabrana masę pomiędzy dwiema rurkami do dmuchania. Wata szklana wyrabiana jest z cienkich nici szklanych, wyciągniętych ze stopionych kropli na tokarce. Szyby do okien oraz niewielkie płyty do luster wyrabia się w sposób następujący: naprzód wydmuchuje się walec, z którego obcina się szyjkę i dno, następnie rozcina się walec wzdłuż osi podłużnej i wyprasowuje go na gładko odszlifowanej płycie szamotowej. Wielkie płyty do okien wystawowych i do luster odlewa się i szlifuje z obu stron. ⊗

⊗ Wszystkie wyroby szklane pozostawia się po ich przygotowaniu na kilka dni w piecu, w którym oziębiają się one stopniowo. W ten sposób unika się naprężeń między różnymi warstwami szkła, wynikających z nierównomiernego ich kurczenia się. Szkło gwałtownie ochłodzone (»zahartowane«) jest wprawdzie bardzo twarde, np. nie tłucze się po upadku na podłogę, ale pęka na drobne kawałki od drobnej skazy, wywołanej ostrym przedmiotem (nawet okruszyną piasku) w zewnętrznej warstwie. Krople szkła, gwałtownie ochłodzonego, znane są pod nazwą »leż bawaskich«; dość odłamać ostry koniec »łży«, aby wywołać rozsypywanie się całego kawałka na drobny proszek. ⊗

Skład chemiczny szkieł krzemionkowych. Szkła krzemionkowe można podzielić na szkła, zawierające jedną zasadę oraz kilka zasad. Ze szkieł, zawierających jedną zasadę, najważniejsze są szkła potasowcowe, wapniowe oraz ołowiowe. Skład chemiczny szkieł potasowcowych waha się w granicach: od $K_2O \cdot 2SiO_2$ do $K_2O \cdot 8SiO_2$ i od $Na_2O \cdot 2SiO_2$ do $Na_2O \cdot 10SiO_2$. Są one naogół trudnotopliwe i niezbyt odporne na działanie wody. Szkła potasowcowe z małą zawartością krzemionki rozpuszczają się całkowicie w wodzie. Skład chemiczny szkieł wapniowych wyraża się ogólnym wzorem $CaO \cdot nSiO_2$, w którym n jest większe od 2. Są to szkła bardzo trudnotopliwe oraz bardzo odporne na działanie wody. Skład chemiczny szkieł ołowiowych wyraża się ogólnym wzorem $PbO \cdot nSiO_2$, w którym n jest większe od jedności. Pod względem topliwości szkła te zajmują pośrednie miejsce między szklami potasowcowymi a wapniowymi.

Naogół jednak wszystkie te szkła o jednej zasadzie nie są stosowane do użytku praktycznego, są one bowiem zbyt trudnotopliwe, by mogły się nadawać do masowego fabrycznego wyrobu naczyń, przyrządów oraz innych przedmiotów użytkowych. Zwykle szkła techniczne zawierają przynajmniej dwie zasady. Dzięki temu można obniżyć nadmiar krzemionki do pewnego minimum, niezbędnego do zapobiegania samorzutnej krystalizacji, a tem samem można znakomicie obniżyć temperaturę topnienia masy szklistej. Wreszcie przez odpowiedni dobór obu zasad można nadać tym szklom pożądane własności fizyczne i chemiczne.

Najzwyklejsze szkło techniczne, stosowane do wyrobu butelek, szyb oraz naczyń do użytku codziennego, jest łatwotopliwym szkłem sodowo-wapniowym, którego skład chemiczny odpowiada w grubym przybliżeniu wzorowi: $Na_2O \cdot CaO \cdot 5SiO_2$. Do wyrobu naczyń, używanych w pracowniach chemicznych i fizycznych, używa się trudniej topliwego szkła potasowo-wapniowego, którego skład chemiczny odpowiada mniej więcej analogicznemu wzorowi: $K_2O \cdot CaO \cdot 5SiO_2$. Do celów optycznych oraz do wyrobu przedmiotów ozdobnych używane jest szkło potasowo-ołowiowe, zwane powszechnie »kryształem«, którego skład chemiczny wyraża się w przybliżeniu wzorem: $K_2O \cdot PbO \cdot 6SiO_2$.

Poza szklami czysto krzemionkowymi stosuje się w praktyce do pewnych celów specjalnych również szkła mieszane borowo-

krzemionkowe oraz fosforowo-krzemionkowe. Dodatek bezwodnika kwasu borowego do szkieł krzemionkowych wywołuje znaczne obniżenie ich temperatur topnienia, a zarazem zwiększa ich wytrzymałość mechaniczną. Dodatek bezwodnika kwasu fosforowego potęguje natomiast odporność szkieł krzemionkowych na działanie czynników chemicznych.

Użytkowe szkła techniczne są to pod względem chemicznym dosyć złożone stopy mieszanin bezwodników kwasowych: dwutlenku krzemu, trójtlenku boru i pięciotlenku fosforu z tlenkami metali jednowartościowych: tlenkiem sodu Na_2O i potasu K_2O , dwuwartościowych: tlenkiem wapnia CaO , magnezu MgO , baru BaO , ołowiu PbO i cynku ZnO oraz metali trójiwartościowych: tlenkiem żelaza Fe_2O_3 i glinu Al_2O_3 .

Aczkolwiek skład chemiczny szkieł technicznych ulega wahaniom w dosyć szerokich granicach, to jednakże z biegiem czasu ustaliły się w praktyce fabrycznej następujące normy składu procentowego ważniejszych gatunków szkieł użytkowych:

Szkła białe.

| | SiO_2 | Al_2O_3 | CaO | Na_2O | K_2O |
|---|----------------|-------------------------|--------------|-----------------------|----------------------|
| Zwykłe ($\text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{SiO}_2$) | 71,5 | — | 13 | 15 | — |
| Lustrzane Saint Gobain | 72 | 1 | 16 | 11 | — |
| Szybowe — tafłowe | 69 | 1 | 13 | 17 | — |
| Termometrowe Baudina | 71 | 1,5 | 15 | 12,5 | — |
| Chemiczne naczyniowe (Stas) | 77 | — | 10,3 | 5 | 7,7 |
| Optyczne (Crown) | 72 | — | 10 | — | 18 |
| Czeskie | 76 | 0,5 | 5,5 | — | 18 |

Szkła glinowe.

| | | | | | Fe_2O_3 | MgO |
|-------------------------|----|----|------|---|-------------------------|--------------|
| Butelkowe (szampańskie) | 64 | 3 | 20 | 7 | — | 1,5 |
| Butelkowe (zwykłe) | 58 | 12 | 19,5 | 6 | 3 | 1,5 |

Kryształ.

| | SiO_2 | Al_2O_3 | PbO | Na_2O | K_2O |
|---|----------------|-------------------------|--------------|-----------------------|----------------------|
| $\text{PbO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2$ | 53,5 | — | 33,5 | — | 11 |
| Baccarat | 55 | — | 33,5 | 8,5 | 1 |
| Optyczne (flintglas) | 44 | — | 44 | — | 12 |

Termometryczne (normalne jenajskie)

| | SiO_2 | Al_2O_3 | CaO | Na_2O | B_2O_3 | ZnO |
|----------------|----------------|-------------------------|--------------|-----------------------|------------------------|--------------|
| Nr. 16 (dawne) | 67,5 | 2,5 | 7 | 14 | 2 | 7 |
| Nr. 59 (nowe) | 72 | 5 | — | 11 | 12 | — |

Własności chemiczne szkieł. Szkła są z punktu widzenia chemicznego istotnemi roztworami, aczkolwiek sztywnymi. To

też, podobnie jak w roztworach, mogą w nich zachodzić reakcje chemiczne, zwłaszcza odwracalne. Reakcje te często dają się łatwo obserwować ze względu na towarzyszące im zmiany zabarwienia. Wskażemy tu na kilka przykładów. W szklach manganowych, zawierających dwutlenek manganu MnO_2 , ten ostatni zostaje w wyższej temperaturze odtleniony przez tlenek żelazawy FeO , który utlenia się na tlenek żelazowy Fe_2O_3 . Dzięki temu szkła te, aczkolwiek zawierają znaczne ilości tlenku żelaza, są prawie bezbarwne. Po wystawieniu na długotrwałe działanie promieni słonecznych (lub radowych) barwią się one znów na kolor fioletowy wskutek reakcji odwrotnej utleniania tlenku manganu MnO :



Drugi przykład tego rodzaju procesów odwracalnych stanowi szkło zwane awentorynem, wyrabiane w wiekach średnich w Wenecji. Szkło to jest koloru niebieskiego i zawdzięcza zabarwienie ultramikroskopowym cząstkom miedzi metalicznej. Do osiągnięcia tego zabarwienia konieczna jest obecność w szkłe tlenków żelaza lub cyny, z następujących względów. W temperaturze topnienia szkła miedź metaliczna utlenia się tlenkiem żelazowym Fe_2O_3 na tlenek miedziowy:



wskutek czego szkło staje się bezbarwne. Podczas powolnego ochładzania zachodzi w sztywnej już masie szkła reakcja odwrotna, a mianowicie odtlenienie tlenku miedzi CuO przez tlenek żelazawy na miedź metaliczną, która wydziela się w stanie rozproszonym (jako faza dyspersyjna) i wskutek tego wywołuje niebieskie zabarwienie.

Zwykle szkło, wystawione na działanie czynników atmosferycznych, ulega na powierzchni powolnemu nadgryzaniu, wylugowywaniu. Jeszcze większym zmianom ulega ono pod działaniem cieczy, zarówno alkalicznych, jak i kwaśnych, zwłaszcza w temperaturze podwyższonej. To zachowanie się szkieł jest bardzo ważne ze względu na ich zastosowania praktyczne, zwłaszcza do fabrykacji szyb i luster, które nie powinny tracić połysku oraz przezroczystości, jak również do fabrykacji naczyń chemicznych, przeznaczonych do przechowywania różnych cieczy.

Woda, zwłaszcza wrząca, rozpuszcza powoli składniki szkła, w szczególności krzemiany potasowców. Szkło sproszkowane,

ługowane przez dłuższy czas wrzącą wodą, traci od 1 do 4% swych składników. Najodporniejsze na działanie wody okazały się szkła, zawierające glinę, czyli tlenek glinu.

Odporność szkieł na działanie rozcieńczonych wodnych roztworów kwasów i zasad jest w zwykłej temperaturze większa niemal, niż względem czystej wody. W temperaturze 100° roztwory kwasów, zwłaszcza kwasu solnego, działają natomiast bardzo silnie na szkło, wylugowując je.

Najbardziej odporne na działanie czystej wody i wodnych roztworów kwasów i zasad są pewne gatunki naczyniowego szkła jenajskiego, posiadającego następujący skład procentowy:

| | | | | |
|------------------|--------------------------------|-----|-----|-------------------------------|
| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | ZnO | BaO | B ₂ O ₃ |
| 66,5 | 3,5 | 4,0 | 12 | 14. |

Szkło jenajskie jest w wodzie prawie nierozpuszczalne. Każde szkło naczyniowe można zresztą uodpornić na działanie wody przez poddanie go jednogodzinnemu ługowaniu zapomocą pary wodnej.

Własności fizyczne. Z własności fizycznych szkieł najważniejsze są: twardość, rozszerzalność cieplna oraz przezroczystość. Twardość szkieł użytkowych waha się w granicach od 5 do 7, czyli między twardością apatytu i kwarcu. Współczynnik linjowy rozszerzalności cieplnej szkieł jest dosyć znaczny, wynosi bowiem dla szkieł pospolitych około $7,5 \cdot 10^{-6}$, a dla szkła jenajskiego $2 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-6}$, czyli rozszerzalność szkła jenajskiego jest bliska rozszerzalności gliny palonej. Wskutek tej znacznej rozszerzalności cieplnej wszystkie gatunki szkieł, ogrzane do temperatury 100° lub nieco powyżej 100° i następnie szybko ochłodzone przez zanurzenie do zimnej wody, pękają i rozpryskują się.

Pod względem przezroczystości większość zwykłych szkieł użytkowych jest niemal całkowicie bezbarwna, a ich zdolność pochłaniania promieni światła białego jest prawie równa zeru. Pochłaniają one natomiast zarówno promienie ultraczerwone, jak i ultrafioletowe. Zakładom jenajskim udało się jednak otrzymać gatunki szkieł optycznych niemal tak przezroczystych względem promieni ultrafioletowych — jak czyste szkło kwarcowe.

NIENASYCONE ZWIĄZKI KRZEMU.

☒ W r. 1921 Kautsky otrzymał przez działanie rozcieńczonym roztworem kwasu solnego w spirytusie na krzemek