

mi sublimatu merkuryuszowego. Szyja retorty wprost nurza się w wodzie; do niej spływa jodek węgla, w postaci ciężkiego oleju czerwonego, który w zetknięciu z wodą natychmiast kolor traci i zbiera się na dnie naczynia. Po obmyciu wodą i ługiem potażu, dla zniszczenia chlorku jodu, następnie kwasem siarczonym, który rozkłada domieszany chloreter, nakoniec ługiem potażu i wodą: tworzy rozciek jasny nieco żółtawy, z zapachem eterycznym, ze smakiem do miętowego podobnym. W kwasie siarczonym tonie, w wodzie nieco się rozpuszcza, nadając jój smak i zapach; w powietrzu brunatnieje od uwolnionego jodu. Z chlorem się rozkłada. Potassium nań nie działa. Jest nie zapalny, nawet od iskry elektrycznej, przechodzącej przez mieszaninę jego pary z kwasorodem.

Związki Krzemna.

Krzemno z kwasorodem tworzy jeden tylko związek, *kwas krzemienny*, któremu odpowiadają połączenia z siarką, chlorem, bromem i fluorem.

436. **Kwas krzemienny** SiO_3 (*Kieselsäure. Ac. sili-
cique. Krzemionka Sn. Silice. Kieselerde*) ze wszystkich ciał może najobfitszy na ziemi, znajduje się w naturze zupełnie czysty, jako *kwarc górny* (Bergkristall), skryształizowany w słupy sześciokątne, zakończone piramidami o tyluż ścianach, przezroczyste, twarde, c. g. 2,6. W stanie bezkształtnym tworzy *krzemień, kwarc, opal, kalcedon* i t. d. Znajduje się także w wielu minerałach, połączony z zasadami.

Kwas krzemienny sztuką otrzymany, jest biały, proszkowaty, szorstki albo w dotknięciu delikatny; nie topi się w najmocniejszym ogniu pieców naszych; lecz w płomieniu mieszaniny piorunującej mięknie, daje się wyciągać na nitki, ciąglejsze i więcej giętkie niż szkło, przytém częściowo ulatuje: dla tego nie można otrzymać kulek większych nad 3 milimetry średnicy. Po stopieniu nigdy nie krystalizuje; nagle ostudzony niepęka. Prowadząc parę wodną do pieca, w którym naczynia gliniane wypalają ogniem przechodzącym topliwosć surowca, wiele krzemionki ulatuje. To tłumaczy jej obecność w niektórych źródłach gorących (np. Gejser w Islandyi).

437. Kwas krzemienny w naturze gotowy, krystalizowany lub bezkształtny, nie rozpuszcza się w wodzie, kwasy nań nie działają, wyjąwszy kwas fluoryczny; w wysokich stopniach ciepła okazuje się mocnym kwasem, rozkłada nie tylko węglany ale i siarczany.

Połączenia jego z zasadami, nazywamy *krzemianami*. Z tych związków wyłączony w pewnych okolicznościach, mianowicie przy rozkładzie kwasami rozwolnionemi, może się rozpuszczać w wodzie. Topiąc np. 1 cz. kwasu lub krzemienia, z 4 cz. węglanu potażu, tworzy się krzemian; w którym kwasoród kwasu jest dwa razy większy od kwasorodu zasady; nadmiar węglanu pozostaje bez związku. Masa stopiona rozpuszcza się całkowicie w wodzie. Oddzielenie krzemionki z tego roztworu, przez kwasy, zależy od jego stężenia. Dodając kroplami kwasu solnego, do roztworu krzemianu potażu c. g. 1,334 (36° *Baume*), opadą $\frac{3}{10}$ krzemionki w postaci galaretowój; $\frac{4}{10}$ przy ciężkości

gatunkowej 1,067 (8°B); nakoniec roztwór c. g. 1,044 (6° B.) (1 cz. krzemianu, 20 cz. wody), nie daje żadnego osadu. Jeżeli kwas nie częściowo ale odrazu dodano, albo roztwór krzemianu do kwasu wlano, krzemionka nie oddziela się z rozcieków nawet stężonych. Roztwór słaby w którym kwasy nie nie strącają, doprowadzony do c. g. 36° *Bau.* przez dodanie chloru potassium, daje widoczny osad z kwasami powoli wkraplanemi.

438. Kwas krzemienny z roztworów alkalicznych strącony, albo osiadający w zetknięciu fluorku krzemna z wodą, jest nierozpuszczalny w wodzie i w kwasach. Zdaje się, że rozpuszczalność traci skoro raz przyjął stan stały; lecz w chwili uwolnienia ze związków, łączy się z kwasem który go rozpuszcza; ponieważ z obójniając kwas potażem kroplami dodawanym, cała ilość krzemionki opada i nadmiar potażu znowu ją rozpuszcza.

Roztwór kwaśny, krzemionkę rozpuszczoną zawierający, do pewnego stopnia przez parowanie zagęszczony, wydaje galaretę, która w dalszém ogrzewaniu zamienia się na kwas krzemienny biały, proszkowaty, w wodzie i w kwasach nierozpuszczalny. Na tej własności polega rozbiór minerałów, krzemionkę zawierających i otrzymywanie z nich czystego kwasu krzemiennego.

439. Kwas krzemienny proszkowaty, wodę zawierający albo bezwodny, nawet wypalony, rozpuszcza się w wrzących ługach węglanów alkalicznych. Z takich roztworów strącony, albo z fluorku krzemna pochodzący, w temperaturze zwyczajnej w powietrzu al-

bo w próżni wysuszony, jest związkiem oznaczonym z wodą $=\text{SiO}_3\text{HO}$, której połowę w $+100^\circ$ traci i zamienia się na $2\text{SiO}_3 + \text{HO}$ (*Doveri*).

W roztworach krzemianów alkalicznych, sole metaliczne strącają osady, złożone z krzemianu metalicznego i krzemionki. Kwasy mineralne rozpuszczają z nich krzemian metaliczny, zostawiają krzemionkę, która nie była w związku. Można tym sposobem otrzymać roztwór kwasu krzemiennoego w kwasie solnym, rozpuszczając w nim krzemian miedzi; po strąceniu miedzi siarkowodorem, w rozcieku kwaśnym pozostaje kwas krzemiennoy, i powolnym parowaniem w próżni nad wapnem, ścina się w białe igiełki przezroczyste, nagromadzone w pęczki lub gwiazdy $=\text{SiO}_3\text{HO}$, które nawet po zupełnym oddaleniu wody postać swą zatrzymują.

Kwas krzemiennoy z wodą połączony, niekiedy osiada w postaci galarety przezroczystej tęgiej, gdy niektóre jego związki dobrowolnie się rozkładają. Tak np. eter krzemiennoy przechowywany w flaszeczkach źle zamykanych, po jakimś czasie w powietrzu wilgotnym traci eter., zostawia galaretę znacznej twardości, składu: $2\text{SiO}_3, 3\text{HO}$. Jeżeli eter krzemiennoy pomieszano z małą ilością chlorku krzemna: w przystępie wilgoci oddziela się kwas krzemiennoy, który w powietrzu niema przezroczystości, lecz jęj w wodzie nabywa i jest rzeczywistym *hydrofanem* sztuką otrzymanym (*Ebelmen*).

440. Krzemiany są w naturze obfite, tworzą rozmaite minerały. W laboratoriach otrzymują je, mieszając krzemian alkali z roztworami soli metalicznych. Tą drogą otrzymane, są słabemi związkami; rozkładają je

najstabsze kwasy. Drogą suchą wyrobione, opierają się najsilniejszym kwasom, zwłaszcza gdy mają nadmiar krzemionki. Stopnie ich nasycenia są rozmaite. Znalezione w nich stosunki kwasorodu kwasu do kwasorodu zasady: 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1, 6 : 1. Który z nich jest obojętny, to jest złożony z 1 eq. kwasu, 1 eq. zasady? nie można z pewnością rozstrzygnąć. Dla tego equivalent krzemna i kwasu krzemiennego były wątpliwe; przyjmowano dla niego wzory: SiO_2 , SiO_3 , bez rozstrzygnięcia, który rzeczywisty skład jego atomowy wyraża.

Największa część chemików uważa za obojętne związki, w których kw. krzemienny zawiera trzy razy więcej kwasorodu niż zasada $=\text{SiO}_3\text{MO}$. Na stronę tego wzoru przemawiają spostrzeżenia *Herm. Kopp*. Porównując bowiem stopnie ciepła, w których wrą związki w składzie swoim chlor i brom zawierające, dostrzegamy: że gdy w nich equivalent chloru jest zastąpiony equivalentem bromu, punkt wrzenia podnosi się o 32° . To spostrzeżenie sprawdza się na chlorku i bromku elaylu; chlorku i bromku fosforu, arseniku i antymonu. Również *Isidore Pierre* okazał, że chlorek krzemna wrze w $+ 59^\circ$, bromek zaś w $+ 155^\circ$; różnica więc jest o 94° czyli prawie $32^\circ \times 3$. Widocznie przeto, w bromku krzemna 3 eq. bromu zastąpiły 3 eq. chloru; wzory więc dla chlorku i bromku krzemna, powinny być: Cl_3Si ; Br_3Si , a tém samém dla kwasu krzemiennego SiO_3 .

Mając tym sposobem oznaczony stosunek atomów, w kwasie krzemiennym połączonych, ze składu jego łatwo obliczyć equivalent krzemna,

Skład kwasu krzemienego wyprowadzamy z rozbioru chlorku krzemna, który się z wodą rozkłada, na kwas solny i krzemieny. Postępując drogą podaną przy chlorku siarki i fosforu (k. 266) znajdujemy w nim:

krzemna . . 47,06

kwasicorodu 52,94

100,00

Z tego składu obliczamy equivalent krzemna, układając następującą proporcją:

$$52,94 : 47,06 = 300 : x$$

$$x = 266,7 = \text{Si.}$$

Equivalent kwasu krzemienego zawiera:

$$1 \text{ eq. krzemna . .} = 266,7$$

$$3 \text{ eq. kwasorodu} = 300,0$$

566,7

441. Kwas krzemieny ma ważne zastosowania; jest pierwiastkiem składowym szkła, największej liczby minerałów i produktów hutniczych. Znajduje się w popiołach roślin trawowych i zbóż, które z tego powodu nazwano roślinami krzemionkowemi; powleka ich żdźbła, nadaje im tęgosc; dla tego jeżeli grunt nie ma dosyć krzemionki do assimilacji usposobionej, zasiewy wylęgają. Prawie wszystkie wody źródlane zawierają krzemionkę, która po odparowaniu tworzy pozostałość nierozpuszczalną. *Hen. Deville* okazał ją w wodzie, za napój używaną w główniejszych miastach Francji. Nakoniec, krzemionka znajduje się w zwierzętach mikroskopowych niższej organizacyi; pancerze wielu wycmoków głównie z niej są złożone.

442. **Siarczyk krzemienno** S_2Si , tworzy się bezpośrednio, żarząc krzemno w parze siarki. Jest biały, ziemisty; rozkłada wodę z wywiązaniem siarkowodoru i wydaje kwas krzemienno, w takiej ilości w wodzie rozpuszczalny, że z nią tworzy rozelek gęsty.

• 443. **Chlorek krzemienno**, Cl_2Si ; ciekły, bezkolorowy, c. g. 1,52371 w 0°; zapachem do cyanu podobny; wrze w + 59°, wydaje parę c. g. 5,939, krzepnie w — 32,5, w powietrzu dymi; z wodą rozkłada się na kwas solny i krzemienno. Można go wyrobić bezpośrednio, ogrzewając krzemno w chlorze; lecz mniej kosztownie i w większej ilości otrzymują go następującym sposobem. Krzemionka w stanie wysokiego podzielenia otrzymana, zarabia się z węglem i olejem na gęste ciasto i wypala w tyglu przykrytym. Masę węglową, drobno pokruszoną, żarzy się w rurce porcelanowej, przez którą przechodzi strumień suchego chloru. Z wzajemnego ich działania wywiezuje się niedokwas węgla i chlorek krzemno, który się zagęszcza w odbieralniku dobrze oziębionym. Nadmiar chloru oddala się przez kłócenie z merkuryszem.

Do wyrabiania większej ilości chlorku służy aparat fig. 106 W kolbie *A* wywiezuje się chlor; w naczyniu *B* opłukany, przechodzi rurką *C*, w której znajduje się pumex kwasem siarczany napojony; nakoniec wpływa do retorty *D* kamienną, napełnioną krzemionką wypaloną z węglem i olejem. Utworzony chlorek krzemno przechodzi przez oziębiacz *E*, do odbieralnika *F* oziębionego. Chlorek krzemienno stał się związkiem godnym uwagi, od czasu użycia go przez *Ebelmena* do

wyrabiania eteru krzemienno i krzemionki wodni-
stěj. Skład jego obacz niżej (chlorek boryczny).

444. Bromek krzemienno, Br_3Si , otrzymał *Serru-*
las, tym samym sposobem jak chlorek; lecz że brom mniej
silnie na krzemionkę działa, korzystniej więc zarzyć ją
w długiej i wąskiej rurce porcelanowej, ażeby przez to
uniknąć wielkiego zużycia bromu. Bromek w odbiera-
niku zebrany, ciekły, żółty, uwalnia się od nadmiaru
bromu, przez klócenie z merkuryuszem; następnie
w destylacji przechodzi bezbarwny, zostawiając w re-
tortcie bromek merkuryusza.

Po takim oczyszczeniu, jest rozciekiem bezbarwnym,
c. g. 2,8128 w 0° ; w powietrzu mocno dymi; w -12°
do -15° krzepnie. Wrze około $+153^\circ,36$; z wodą
zachowuje się jak chlorek. Rozkłada kwas siarczany,
wydając kwas siarkowy, krzemienno i brom. Z po-
mocą ciepła. potassium zapala się w nim z wybuchnie-
niem.

Dotąd jeszcze, krzemno nie było z jodem połączone.

445. Fluorek krzemienno, F_3Si . Gaz bezbarwny,
c. g. 3,574, zapachu przenikającego; w powietrzu mo-
cno dymi. W alkoholu bezwodnym rozpuszcza się ob-
ficie bez rozkładu; lecz gdy roztwór zaczyna być mo-
cno stężony, wyziewa zapach eteru i część krzemionki
oddziela. Z wodą natychmiast się rozkłada, wydaje
krzemionkę galaretową; w roztworze zostaje kwas *wod-*
ofluokrzemienno zwany. Z powodu tego rozkładu,
potrzeba go zbierać nad merkuryuszem. Otrzymują
go przez ogrzanie w retortce szklanej, mieszaniny ró-
wnych części fluspatu i szkła grubo tłuczonego, z 6 cz.
kwasu siarczanego.

446. Kwas wodo fluo-krzemieny (Kisselfluorwasserstoffsäure. Acide hydrofluosilicique) $2F_3Si + 3FH$; tworzy się w zetknięciu wody z fluorkiem krzemna. W wzajemnym ich działaniu, 1 at. krzemna kosztem wody zamienia się na kwas krzemieny; 3 eq. fluoru łączą się z 3 eq. uwolnionego wodoru; utworzony fluowodor z 2 eq. fluorku krzemna, tworzy kwas *wodo fluokrzemieny*:



Krzemionka oddziela się w postaci gęstej galarety; gdyby więc gaz wprost do wody prowadzono, rurka przewodnia zostałaby przez krzemionkę galaretową zatknięta; dla tego koniec jej powinien być zanurzony w merkuryuszu, który od zetknięcia z wodą ochrania. Krzemionka oddzielona, na płótnie zebrana, wyciska się bez mycia. Kwas wodo fluokrzemieny w rozcieku pozostały, kwaśny, na szkło niedziała; w stanie bezwodnym nie może być otrzymany; nawet w mocnym zagęszczeniu fluorek krzemna uchodzi, pozostawia w roztworze kwas fluowodorowy, który na szkło działa. Dla tego ogrzewając kwas wodo fluokrzemieny razem z krzemionką wydzieloną, wywiązuje się fluorek krzemna odrodzony i woda.

Podobnej zmiany doznaje w zetknięciu z zasadami; wodor kwasu łączy się z kwasorodem zasady, której radikal wchodzi w związek z fluorem. Jeżeli użyto nadmiaru zasady, krzemno oddziela się całkowicie w postaci krzemionki, pozostaje fluorek metaliczny. Używając zaś tyle zasady, ile potrzeba do zobojętnienia samego fluorku wodoru: tworzy się połączenie fluorku krzemna z fluorkiem metalicznym, w którym fluor

krzemna, ma się do fluoru metalu, jak 2 : 1. Połączenia te są zazwyczaj rozpuszczalne, krystalizują. Fluorek krzemna i potassium, jest trudno rozpuszczalny; dla tego kwasu wodorofluorkrzemianego (fluorkrzemian wodoru) używają do rozkładu soli potażu, gdy potrzeba z nich kwasy oddzielić (obacz otrzymywanie kwasu chlorycznego). Sole lithiny i baryty, są trudno rozpuszczalne. Wszystkie te związki rozkładają się w wyższej temperaturze; fluorek krzemna uchodzi, fluorek metaliczny zostaje.

Związki boru.

Bor łączy się z kwasorodem tylko w jednym stosunku; tworzy kwas *boryczny*, któremu odpowiednie związki wydaje z chlorem, bromem, siarką i fluorem.

447. **Kwas boryczny** BO_3 , (Kwas boraxowy, *Sal sedativum Hombergi*, Borsäure) znajduje się w naturze gotowy, jako minerał *Sassolin*; połączony z sodą w *tynkalu* (Borax surowy z Chiu i Tybetu); z magnezją w *boracycie*. W okolicach, wulkanicznych Toskanii mianowicie przy *Cherchiaio*, *Monte Cerbato* i t. d. z ziemi wydobywa się para wodna, razem z siarkowodorem, częściami bituminowemi, która mechanicznie unosi cząstki kwasu borycznego. Jeżeli to następuje w nizinach, woda zagęszczona spłukuje części gruntu, tworzy małe błotka szlamowate, z których kwas boryczny otrzymują, ługując szlam wodą wrzącą. Kwas rozpuszczony, po odparowaniu czystego roztworu krystalizuje. Tym sposobem otrzymują około 4% materii czystej. W laboratoriach wyrabiają go, rozkłada-