

BIBLIOTEKA  
MUSEUM  
WARSZAWY

Prace  
Towarzystwa Naukowego Warszawskiego.

III. — Wydział nauk matematycznych i przyrodniczych.

---

N<sup>o</sup> 1.

Z. Weyberg

Syntezy  
pirogenetycznych glinokrzemianów zasadowych.

---



WARSZAWA.

NAKŁADEM TOWARZYSTWA NAUKOWEGO WARSZAWSKIEGO.

Skład główny

w księgarni E. WENDE i S-ka (T. Hiż i A. Turkuł).

1908.

Dodatek do „Sprawozdań z posiedzeń” T. N. W.

---

Travaux  
de la  
**SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE DE VARSOVIE.**

III.—Classe des sciences mathématiques et naturelles.

**Nº 1. — 1908.**

---

BIBLIOTEKA  
WIECZOROWEJ  
SZKOŁY POLSKIEJ  
WARSZAWA  
5079



BIBLIOTEKA  
M. Z. D. P.  
K. O. L. I. N. Z. A. W. E. S. N. I. E. J.  
W. W. I. E. N. I. A. N. O. W. I. A.  
W. W. I. E. N. I. A. N. O. W. I. A.

## TREŚĆ.

	<i>Str.</i>
Wstęp . . . . .	1 — 2
1. Sodality . . . . .	2 — 15
2. Glinokrzemiany wapniowe . . . . .	15 — 23
3. Glinokrzemiany litowe. . . . .	23 — 28
4. Glinokrzemian barowy i strontowy. . . . .	28 — 31
5. Glinokrzemiany potasowe . . . . .	32 — 51
6. Żelaziczworokrzemian sodowy i chromikrzemiany . . . . .	51 — 56
7. Glinian litowy, chromin litowy, chromin wapniowy, żelazin wapniowy . . . . .	56 — 61
Zakończenie . . . . .	61 — 62



5079

**Egz. Archiwalny**

# Syntezy pirogenetycznych glinokrzemianów zasadowych

przez

Z. W e y b e r g a.

---

Rozprawa przedstawiona i streszczona przez autora na posiedzeniu Wydziału nauk matematycznych i przyrodniczych Tow. Nauk. Warsz. w dniu 1 Października 1908 roku.

---

Badacze glinokrzemianów czterema zdążają drogami do poznania natury chemicznej tych związków tak ważnych, a tak zawiłych i odrębnych.

Jedna droga—to rozbiór chemiczny glinokrzemianów przyrodzonych i obliczanie wyników rozbioru na zasadzie pojęcia mieszaniny izomorfijnej.

Druga—odtworzenie celowe a sztuczne glinokrzemianów znanych w przyrodzie jako minerały.

Trzecia—substytucja i rozszczepianie glinokrzemianów przyrodzonych.

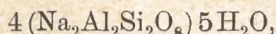
Czwarta—wytwarzanie glinokrzemianów sztucznych, nie mających sobie równych pomiędzy minerałami.

Ta ostatnia, w fakty najuboższa, uprawiana dorywczo, mnie pociągnęła. Przypuszczam bowiem, że do rozumienia glinokrzemianów nieomal w równej mierze przyczynić się może poznanie typów nowych, do jakich związki te są zdolne, jak wyświetlenie należyte ich pochodnych i ich przeistoczeń.

Oto najgłówniejsze fakty zdobyte na tej drodze przez poprzedników moich.



Lemberga<sup>1)</sup> synteza wodzianu nefelinu sodowego



Gorgeu<sup>2)</sup>  $3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{CaO} \cdot 2\text{CaCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6$   
i  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ,

Hautefeuille'a i Perrey'a<sup>3)</sup>  $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$   
i  $8\text{SiO}_2 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Na}_2\text{O}$ ,

Braci Friedelów<sup>4)</sup>  $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,

Thugutta szeregu hydrosodalitów<sup>5)</sup> i anortytu sodowego<sup>6)</sup>,

G. Friedel'a<sup>7)</sup>  $15\text{SiO}_2 \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{R}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,

J. Morozowicza<sup>8)</sup> sodalitów i granatu alkalicznego,

G. Friedela<sup>9)</sup>  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  i  $8\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Na}_2\text{O}$ .

Materyałem pierwotnym syntez wskazanych przeważnie był kaolin. Działanie stopionych soli na ten minerał jest reakcją bynajmniej nie wyzyskaną. Jej właśnie dokładne zbadanie było przedmiotem moich studyów doświadczalnych w ciągu ostatnich lat dziesięciu. Wyniki tych zmudnych doświadczeń ogłaszałem częściowo w różnych czasopismach naukowych. Obecnie, chociaż bynajmniej nie mogę uważać ich za wykończone, jednak posiadam już pokażniejszą ilość faktów, więc umyśliłem je zebrać dla ułatwienia sobie i innym oświetlenia ich ogólniejszego.

Prócz kaolinu poddawałem topieniu z solami topliwymi mieszaniny krzemionki i glinki oraz krzemionki i tlenku chromowego, a także krzemionki i tlenku żelazowego.

## 1. Sodality.

Badając konstytucję glinokrzemianów szeregu sodalitowego Thugutt otrzymał długi szereg hydrosodalitów<sup>10)</sup>; kilka bezwodnych ciał tego szeregu były otrzymane przez Lemberga<sup>11)</sup>

<sup>1)</sup> Z. d. d. G. G. 1883 str. 577.

<sup>2)</sup> Ann. Chim. Phys. X. 1887 str. 145.

<sup>3)</sup> Bul. Soc. Fr. Min. 1890 str. 141.

<sup>4)</sup> ib. 1890. 233.

<sup>5)</sup> Min. Chem. Studien Dorpat 1891.

<sup>6)</sup> N. J. f. M. IXBB. 554.

<sup>7)</sup> Bul. Soc. Fr. Min. 1896.

<sup>8)</sup> T. M. P. M. XVIII str. 147.

<sup>9)</sup> Bul. Soc. Fr. Min. 1899., str. 17, 24.

<sup>10)</sup> Mineral chemische Studien Dorpat, 1891.

<sup>11)</sup> Z. d. d. G. G. 1876. 607.



a później przez Morozewicza<sup>1)</sup>). Pragnąc uzupełnić szereg pirogenetycznych sodalitów bezwodnych, przedsiębrałem doświadczenia nad wpływem różnych soli stopionych na grupę  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Jednakże z tej wielkiej liczby soli, jakie Thugutt dołączył do grupy  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  w roztworze, bardzo nieliczne w temperaturze swej topliwości są nierozkładne lub chociaż rozkładne nie rozkładają krzemianu.

Jak dotąd, oprócz chlorku sodowego i siarczanu sodowego, które do  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  dołączyli w stopie Lemberg i Morozewicz, udały mi się na drodze ogniowej tylko doświadczenia z chromianem sodowym. Łatwotopliwa a trudnorozkładna ta sól topiona w tyglu przykrytym rozkłada się bardzo powoli.

Z wszelkimi innymi solami sodowymi doświadczenia w temperaturze ich topliwości zupełne spotkało niepowodzenie; proszek glinokrzemianu albo zbierał się w lepką grudkę, albo wypływał cały na powierzchnię stopu, i wogóle pomimo najróżnorodniejszych starań krystalicznego jednorodnego produktu otrzymać nie było można.

Działaniu stopionego chromianu sodowego poddawana była grupa  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  robiona zarówno z kaolinu i sody jak z krzemionki glinki i sody<sup>2)</sup>).

Trzy gramy mieszaniny krzemionki, glinki i sody w stosunku  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$  utarte było na proszek z 30 gramami  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  i ogrzewane płomieniem dużego palnika Teclu w tyglu platynowym. Doświadczenie to było przerywane trzykrotnie. Za każdym razem stop był ługowany wodą zimną, sączony na bibule, suszony, rozcierany z nową porcją chromianu sodowego i topiony dalej. W ten sposób Morozewicz osiągał doskonały stopień krystalizacji swoich sodalitów. Jednakże, pomimo, że doświadczenie to ciągnęło się 170 godzin, produkt glinokrzemianowy składał się z okrągłych ziarenek zaledwie 0,01 milimetra w średnicy mierzających, gdzie niegdzie tylko pomiędzy temi ziarenkami znaleźć można było niewiele co większy sześciianek o zaokrąglonych narożach.

Ostudzony stop ługowałem zimną wodą przekroploną, aż do zupełnego odbarwienia wody przemywającej. Roztwór pierwotny wykazał odczyn alkaliczny. Glinokrzemian w wodzie nierozpuszczalny otrzymany był w postaci jednostajnego żółtego proszku,

<sup>1)</sup> T. M. P. M. 18. 131–155.

<sup>2)</sup> Centralblatt f. Min. 1904. № 23. Str. 727.



do którego domieszana była niewielka ilość mikroskopijnych kryształków tlenku chromowego. Glinokrzemian bardzo łatwo rozkłada się i rozpuszcza w zimnych rozcieńczonych roztworach kwasów mineralnych i organicznych, tlenek chromowy opiera się działaniu nawet najsilniejszych kwasów stężonych na gorąco, oddzielenie więc tych dwu ciał do rozbioru chemicznego nie nastęczało żadnych trudności.

Skład glinokrzemianu, który przeszedł do roztworu, pod działaniem rozcieńczonego kwasu, wyrażają liczby następujące:

SiO <sub>2</sub> . . . . .	33.60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	33.49
Na <sub>2</sub> O . . . . .	25.93
CrO <sub>3</sub> . . . . .	7.31
	100.33

Długi szereg doświadczeń modyfikowanych najrozmaiciej nie doprowadził do otrzymania produktu w lepszym stanie krystalizacji, wykazał jednak, że już po 20 godzinach topienia reakcja jest zakończona, t. j. glinokrzemian składa się tylko z żółtych ziarenek, nie zawierając ciał bezbarwnych. Jedno z takich doświadczeń przedstawia się jak następuje. Stop 2.60 g kaolinu, 1.17 g sody <sup>1)</sup> i 28 g chromianu sodowego dostarczył glinokrzemianu w postaci jednostajnego żółtego proszku, składającego się z optycznie izotropowych mocnołamających światło sześcianków i ziarenek okrągło otopionych średnicy około 0.01 milimetra. Pod mikroskopem produkt ten różnił się od poprzedniego tylko większą nieco ilością sześcianków.

Skład tego glinokrzemianu wyraża wzór:



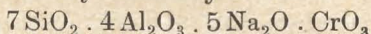
jak to wynika z danych rozbioru:

	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	34.07	5641	1.74	1.75	7	34.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.17	3245	1.00	1.00	4	33.00
Na <sub>2</sub> O	25.54	4112	1.26	1.25	5	25.00
CrO <sub>3</sub>	7.44	743	0.23	0.25	1	8.00
	100.22					100

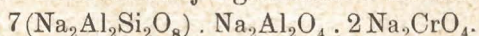
<sup>1)</sup> Kaolin zawierał wody 14.5%, soda—9.75% H<sub>2</sub>O; a więc ingredyencye te wzięte były w stosunku 2SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>O.



- 1) skład procentowy z rozbioru chemicznego otrzymany
- 2) ilorazy cząsteczkowe
- 3, 4, 5) stosunki cząsteczkowe
- 6) skład procentowy obliczony z wzoru



Glinokrzemian ten zawiera więc o jedną cząsteczkę  $\text{SiO}_2$  mniej niż sodality, a od hydrochromianu sodalitowego otrzymanego przez Thugutta tylko o tę cząsteczkę  $\text{SiO}_2$  się różni. Jest on połączeniem dotychczas nieznaney grupy  $7\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ; związek taki hypotetycznie wyobrazić możemy jako połączenie grupy sodalitowo-nefelinowej z glinianem i chromianem:



Tak przedstawiała się sprawa w początku moich badań syntetycznych; rzuciłem się wtedy wskazówkami poprzedników, którzy dochodzili do otrzymywania produktów dobrze krystalicznych przez trzymanie stopów w ogniu po kilka dni i nocy.

Dalsze jednak doświadczenia, szczególnie te, które miały na celu poznanie warunków syntezy glinokrzemianu  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , pouczyły mnie, że nadmiar wolnego węgla w stopie krystalizacyę przyspiesza i że próby należy poddawać oględzinom mikroskopowym w daleko krótszych odstępach czasu, aniżeli co kilkanaście, a nawet co kilka godzin, jak to dawniej miałem we zwyczaju.

Gdy więc przyszła kolej na badanie zależności pomiędzy zasadowością stopu a składem powstającego w nim sodalitu chromianowego, wyjmowałem drutem platynowym próby co kilka minut i stwierdziłem, że w stopach z chromianem sodowym powstają bardzo łatwo sodality krystaliczne, mające kształt dwunastościanu rombowego. Jeżeli ogrzewałem stop bardzo ostrożnie i stopniowo, ciągle kontrolując bieg doświadczenia oględzinami mikroskopowymi i w zależności od wskazań oględzin regulowałem płomień, to otrzymywałem proszek sodalitu bardzo piękny, bez resztek kaolinu nierozłożonego, mało obtopiony, zawierający pomiędzy okrągłymi ziarenkami dużo niezaokrąglonych dwunastościanów rombowych, widzialnych już przez piątą obiektywę Hartnacka<sup>1)</sup>.

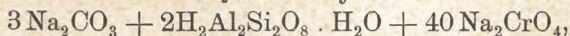
Jedno z takich doświadczeń przedstawia się jak następuje<sup>2)</sup>:

<sup>1)</sup> Zawsze okular Huyghensa № III.

<sup>2)</sup> Sprawozd. z pos. Tow. Nauk. Warsz. 1908. Z. 4—5. Prot. 4 (7 Maja 1908 r.), str. 130.



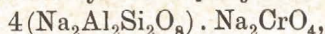
Czterdzieści gramów mieszaniny sody, kaolinu i chromianu sodowego w stosunkach cząsteczkowych



ostrożnie było poddane działaniu średniego płomienia palnika Muenkego. Po kwadransie stop był ciekły, kaolin stał się ziarnkami brudnymi ciemnobrunatnymi, bezpostaciowymi, ledwo widzialnymi przez 7-mą objektywę Hartnacka. Tak było bez zmiany przez dwie i pół godziny od początku doświadczenia. Dopiero po upływie tego czasu zaczęły się zjawiać żółte, przezroczyste, krystaliczne ziarenka sodalitu. Po czterech godzinach i trzydziestu minutach od początku doświadczenia, oprócz żółtych ziarenek sodalitu mikroskop innych ciał nie wykrywa. Tygiel wyjęty z ognia raptownie ostudzony został wodą z lodem.

Stop jednostajny grubokrystaliczny od tygla odskakuje sam i zostawia powierzchnię platyny zupełnie czystą. Traktowany wodą rozpuszcza się łatwo, spiekłych grudek nie zostawia; osad nierozpuszczalny ma kształt żółtego jednostajnego proszku, często wykazującego w polu widzenia mikroskopu niezaokrąglone dwunastościany rombów. Oprócz jednakowo łamiących światło, okrągłych i dwunastościennych bryłek optycznie izotropowych, żadnych innych ciał w proszku tym mikroskop nie wykazuje.

Skład tego proszku wyrazić się daje wzorem:

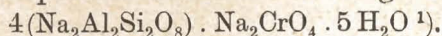


jak to wynika z rozbioru chemicznego, przytoczonego obecnie:

	otrzymane:			obliczone:		
	1	2	3	1	2	3
SiO <sub>2</sub>	37.00	6125	8.04	37.09	6136	8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.10	3043	4.00	31.38	3068	4
Na <sub>2</sub> O	24.00	3864	5.04	23.83	3835	5
CrO <sub>3</sub>	7.95	794	1.04	7.70	767	1
	100.05			100		

1. skład procentowy,
2. ilorazy cząsteczkowe,
3. stosunki cząsteczkowe.

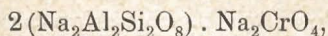
W sodalicie tym stosunek glinokrzemianu do chromianu jest taki sam jak w odpowiednim wodzianie Thugutta:



<sup>1)</sup> Min. chem. St. 39.



Następnie podam tu opis drugiego doświadczenia z seryi stopów bez sody. Mianowicie czterdzieści gramów mieszaniny kaolinu i chromianu  $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O + 20Na_2CrO_4$  traktowane było zupełnie tak samo jak w doświadczeniu opisanem poprzednio. Rezultat również był jakościowo ten sam, lecz skład otrzymanego sodalitu wyraża się wzorem:

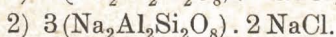
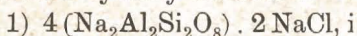


jak to wykazuje rozbiór następujący:

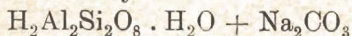
	otrzymane:			obliczone:		
SiO <sub>2</sub>	33.52	5549	2.06	32.99	5460	4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.48	2688	1.00	27.91	2730	2
Na <sub>2</sub> O	25.06	4035	1.50	25.44	4095	3
CrO <sub>3</sub>	14.02	1400	0.52	13.66	1365	1
	100.08			100		

Zawiera on dwa razy więcej chromianu niż opisany powyżej.

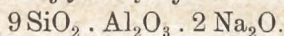
A więc doświadczenia przytoczone obecnie, wyraźnie dowodzą, że im stop alkaliczniejszy, tym mniej przyłącza się soli do grupy glinokrzemianowej. Poprzednicy moi nie kładą nacisku na ten szczegół, chociaż w ich doświadczeniach również znaleźć można dowody słuszności tego twierdzenia. Przytoczę tu przykład najwyraźniejszy, mianowicie syntezy sodalitów:



Pierwszy związek otrzymał Morozewicz<sup>1)</sup> w stopie kaolinu i sody z chlorkiem sodowym w stosunku



drugi—gdy w nadmiarze chlorku sodowego topiony był nefelin  $4(K_2, Na_2)O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 9SiO_2$  a więc ciało zawierające nadmiar krzemionki. W stopie tym oprócz sodalitu powstało bardzo kwaśne szkliwo w przybliżeniu dające się wyrazić wzorem:



albo pozwalające się uważać za mieszaninę substancji albitowej  $Na_2Al_2Si_6O_{16}$  z krzemianem  $Na_2Si_4O_9$ . A więc i tu stop alkaliczniejszy dał sodalit uboższy w chlorek sodowy.

Sodality chromianowe opisane obecnie rozkładają się łatwo działaniem rozcieńczonego zimnego roztworu kwasów mineralnych lub organicznych.

<sup>1)</sup> T. M. P. M. XVIII, 147.



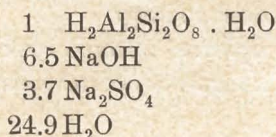
Rozbiory ich dokonywałem w sposób następujący: po dwukrotnem odparowywaniu i filtrowaniu krzemionki roztwór chlorków glinu, chromu i sodu dzieliłem pipetą mierzoną na dwie części; w jednej oznaczałem sumę tlenków glinowego i chromowego oraz tlenek sodu, drugą odparowywałem do suchości na kąpeli parowej w platynowej miseczce i w niej odparowane chlorki długo topiłem na dmuchawce z wielkim nadmiarem sody. Stop ostudzony zawierający oprócz sody glinian i chromian sodowy traktowany niewielką ilością wrzątku, rozpuszcza się bez osadu, rozcieńczony wrzątkiem traktowany roztworem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  i wprawiony w długotrwałe wrzenie, wydziela wodzian glinowy dobrze się odsączyć dający. Roztwór pozostały traktowany kwasem solnym i alkoholem metylowym, a potem dwukrotnie amoniakiem w obecności chlorku hydroksyliaku dawał tlenek chromowy, którego masa odciągała się od sumy  $\text{R}_2\text{O}_3$  dla obliczenia  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i z którego obliczała się zawartość  $\text{CrO}_3$ .

Widząc w stopie chromianu wskazany powyżej wpływ nadmiaru wolnej sody, wykonałem analogiczne doświadczenia z siarczanem sodowym, które jak wiadomo dają sodalitu siarczanowe.

Skład przyrodzonego siarczanego sodalitu, t. zw. nozeanu ustalony został na drodze syntetycznej przez Morozewicza, który dowiódł składu tego związku w myśl wzoru  $3(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ . Ten sam stosunek pomiędzy grupą glinokrzemianową i siarczanem wykazały związki, otrzymane przez Lemberga oraz wodziany Thugutta i braci Friedelów. Literatura tej sprawy zebrana jest w powyżej cytowanych rozprawach Thugutta i Morozewicza.

Oprócz jednak wodzianu  $3(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  Thugutt otrzymał wodziany:

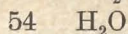
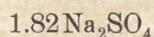
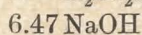
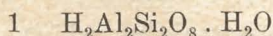
$4(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i  $5(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  w zależności od koncentracji roztworów. Dane doświadczalne autora cytowanego, podawane przezeń w stosunkach masowych, przeliczyłem na stosunki cząsteczkowe. Otrzymałem co następuje: mieszanina:



dała  $3(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,

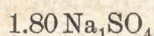
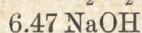
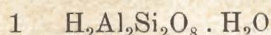


mieszanina:



dała  $4 (\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

mieszanina:

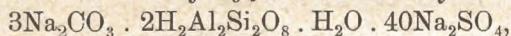


dała  $5 (\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Stąd wniossek, że w słabszych roztworach przyłącza się mniej siarczanu sodowego, więcej wody. Pozostaje otwarta kwestya, jak wpływa na skład sodalitu stosunek pomiędzy wodorotlenkiem i siarczanem, a prócz tego jak zachodzi ten stosunek w suchych stopach, stanowiących przedmiot moich studyów.

Syntezy ogniowe sodalitów w mowie będących, dokonywane przez Lemberga i Morozewicza, tem zasadniczo różniły się od wodnych Thugutta, że odbywały się bez nadmiaru zasady. Lemberg bowiem topił z nadmiarem siarczanu sodowego związku wodoru niezawierające, a Morozewicz traktował stopionym siarczanem sodowym mieszaninę kaolinu i sody w stosunku  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1:1$ . Tego rodzaju postępowanie prowadzi do otrzymania związku  $3 (\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Doświadczenia nad mieszaninami, zawierającymi niewielki nadmiar sody, przebiegają w sposób podobny do doświadczeń Morozewicza, t. j. dopiero po kilku dobach topienia dają produkt krystaliczny, niezawierający resztek nieprzeobrażonego kaolinu. Stopy tego rodzaju, rozumie się, w znacznej mierze podlegają redukcji do siarczku, czernią platynę i, traktowane wodą, obficie wydzielają siarkowodór. Zaczynając od mieszaniny



stopy dają związek krystaliczny bardzo prędko, o czem przekonałem się na doświadczeniach próbnych, biorąc z nich drutem platynowym próbki do oględzin mikroskopowych. Z początku, opierając się na długości doświadczeń Morozewicza, brałem próby co kilka godzin, potem, przekonany o przyspieszaniu reakcyi przez nadmiar sody, brałem próby co kilka minut, a nawet starałem się brać



je bez przestanku, że jednak wyjęcie próby, ostudzenie jej, rozpuszczenie w wodzie, umieszczenie na szkiełku przedmiotowym, przykrycie pokrywkomem, wstawienie pod mikroskop i pobieżne obejrzenie nie może być dokonane prędzej, jak w ciągu 45 sekund, ten więc czas był najkrótszy pomiędzy próbami, branami od chwili, gdy cały stop ciepłym się stawał. Prócz tego każda mieszanina studywana była na doświadczeniach przygotowawczych w tym względzie, czy dawała rezultat najpomysłniejszy pod względem jednorodności i dobrego stanu krystalizacji produktu topiona od razu na mocnym ogniu, czy ogrzewana zwolna.

Do doświadczeń nad sodalitami, dzięki nadzwyczajnej uprzejmości p. Thugutta, któremu złożył tutaj serdeczne podziękowanie jest mi nadzwyczaj miło, posługiwałem się bardzo pięknym kaolinem z Karolowych Warów, tym, który był materiałem klasycznych badań ofiarodawcy. Rozbiory tego materiału dokonane przez Lemberga i ofiarodawcę, znajdujemy w rozprawie tegoż, podane jak następuje:

H <sub>2</sub> O . . . . .	13.97 <sup>1)</sup> . . . . .	13.93 <sup>2)</sup>
SiO <sub>2</sub> . . . . .	46.21 . . . . .	46.07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	36.91 . . . . .	37.94
CaO . . . . .	0.42 . . . . .	0.27
K <sub>2</sub> O . . . . .	0.80 . . . . .	0.80
R <sup>3)</sup> . . . . .	1.88 . . . . .	1.39
	100.19	100.40

Materiał ten płukałem mieszaniną kwasów solnego, azotowego i siarkowego, aż do zupełnej białości kaolinu i bezbarwności cieczy, a następnie odpławiałem wodą wiślaną, zbierając pył najdrobniejszy, który następnie płukałem do czystości wodą przekroploną. Tak przygotowany materiał, rozumie się, używałem tylko do doświadczeń ostatecznych; doświadczenia przygotowawcze odbywałem na kaolinie z Meissen, nabytym od Akademii górniczej we Freibergu lub od Saskiej królewskiej fabryki porcelany.

Opiszę tutaj dwa doświadczenia<sup>4)</sup>.

1. Czterdzieści gramów mieszaniny bezwodnej sody, kaolinu i bezwodnego siarczanu sodowego, w stosunkach cząsteczkowo-

<sup>1)</sup> Lemberg. Z d. d. g. G. 1883. 577.

<sup>2)</sup> Thugutt. Min. chem. St. 14.

<sup>3)</sup> Nierozkładne w H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

<sup>4)</sup> Sprawozd. z pos. Tow. Nauk. Warsz. 1908. Z. 1 — 2. Prot. № 1 (pos. 20 lutego 1908 r.), str. 38.



wych  $3\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O} + 40\text{Na}_2\text{SO}_4$ , dokładnie roztarte porcami i kilkakrotnie przez sito przesiane, topiło się w tyglu platynowym odrazu na pełnym płomieniu palnika Muenckego w ciągu 30 minut, poczem tygiel był raptownie ostudzony wodą z lodem. Stop szklisty, bezbarwny, od tygla odchodzi; potłuczony na gruby proszek, śnieżną wykazuje białość, tygiel pozostawia zupełnie czysty, traktowany wodą rozpuszcza się bardzo łatwo; część nierozpuszczalna, przez mokre płótno przecierana, lekko przechodzi i nie zostawia spieczonych grudek, siarkowodoru nie wyziewa. Odfiltrowany osad na bibule, wypłukany zimną wodą do zniknięcia w wodzie przemywającej  $\text{SO}_4$ , wysuszony na powietrzu przesiewa się bez trudu przez sito 0.1 milimetra otworu, do suchego i czystego szkła nie czepia się.

Mikroskop wykazuje, że osad ten składa się z okrągłych, jednorodnych, optycznie izotropowych ziarenek; pomiędzy niemi tu i owdzie rozrzucone dwunastościany rombów z zaokrągleniami i poobtapianiami narożami. Skład tego produktu wyraża się przez wzór  $5(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ , jak dowodzą tego następujące dane rozbioru chemicznego.

Otrzymane:

	a	b	c	a	b	c
$\text{SiO}_2$	38.64	6397	2.00	albo 38.64	6397	2.00
$\text{Al}_2\text{O}_3$	32.62	3190	1.00	32.62	3190	1.00
$\text{Na}_2\text{O}$	24.27	3908	1.22	20.32	3239	1.01
$\text{SO}_3$	5.10	637	0.199			
$\text{Na}_2\text{SO}_4$				9.05	630	0.19
	<hr/> 100.63			<hr/> 100.63		

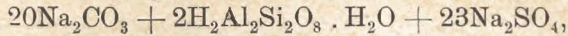
Obliczone:

$\text{SiO}_2$	38.53	6380	20	albo 38.53	6380	20
$\text{Al}_2\text{O}_3$	32.59	3190	10	32.59	3190	10
$\text{Na}_2\text{O}$	23.77	3828	12	19.86	3190	10
$\text{SO}_3$	5.11	638	2			
$\text{Na}_2\text{SO}_4$				9.02	638	2
	<hr/> 100			<hr/> 100		

- a — skład procentowy,
- b — ilorazy cząsteczkowe,
- c — stosunki cząsteczkowe.



2. Czterdzieści gramów mieszaniny w stosunkach:



traktowane było w sposób taki sam, jak mieszanina poprzednia. Topiła się ona trudniej od poprzedniej, przyczem zwracała uwagę obfitością wydzielającego się bezwodnika węglowego, który zazwyczaj w tych doświadczeniach, gdzie soda reaguje tylko z kaolinem przez wymianę jego wodoru kwasowego na sól, nie jest widoczny, wydziela się go bowiem bardzo mało i w pierwszej chwili reakcyi, kiedy stop daleki jest od stanu ciekłego. Po dwudziestu minutach topienia stop ostudzony tak samo jak poprzedni i tak samo traktowany. Produkt w wodzie nierozpuszczalny takich samych cech co i poprzednio opisany, z tą tylko różnicą, że znacznie gorzej krystaliczny, ziarenka znacznie silniej poobtapiane i gdzieniegdzie tylko zdarza się w nim ziarenko, przypominające swoim kształtem dwunastościan rombowy. W każdym jednak razie ziarenka wszystkie są przezroczyste, jednorodne i bynajmniej nie mają oznak rozkładu t. j. zmętnień, przybierania wody z roztworu, barwy żółtawej i małego współczynnika załamania światła.

Produkt ten, podobnie jak poprzedni, łatwo rozkładny w rozcieńczonym kwasie solnym, daje roztwór zupełnie przezroczysty i bezbarwny i wykazuje skład następujący.

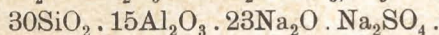
Otrzymane:

SiO <sub>2</sub>	36.52	6046	30.00	albo 36.52	6040	30.23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.68	3099	15.41	31.68	3099	15.49
Na <sub>2</sub> O	29.88	4811	23.93	28.64	4611	23.05
SO <sub>3</sub>	1.61	201	1.00			
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				2.85	200	1.00
	<hr/>			<hr/>		
	99.69			99.69		

Obliczone:

SiO <sub>2</sub>	36.86	6000	30	36.86	6000	30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.19	3000	15	31.19	3000	15
Na <sub>2</sub> O	30.32	4800	24	29.06	4600	23
SO <sub>3</sub>	1.63	200	1			
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				2.89	200	1
	<hr/>			<hr/>		
	100			100		

Danym rozbioru niniejszego, jak widzimy, odpowiada wzór empiryczny  $30\text{SiO}_2 \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$ , czyli

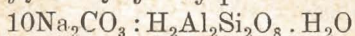


Stosunek SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2:1, a więc nie zaszła tu destrukcja ja-



dra sodalitowego i powstanie glinokrzemianu uboższego, niż kaolin, w krzemionkę, nadmiar więc tlenku sodowego możemy przypuszczalnie uważać jako przyłączenie tego tlenku wraz z siarczanem sodu. Dla analogii więc z sodalitami możemy wyrazić skład tego ciała wzorem  $15(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot 8\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ . Jest to więc najuboższy w sól związek sodalitowy ze wszystkich dotychczas znanych, a następnie jest to ciało wyjątkowe ze względu na stosunek  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} = 15 : 23$ .

Stopy zawierające więcej sody po nad stosunek



dawały już produkty niejednorodne, noszące wyraźne ślady rozkładu i bynajmniej nie mające cech krystalograficznych sodalitom właściwych.

Odpowiednie doświadczenia wykonałem również z solami haloidowymi, przebiegały one z różną łatwością i dostarczały sodalitów o różnych własnościach fizycznych. Doświadczenia te nie są jednak ukończone, zarówno syntetyczna jak analityczna część pracy uległa znacznej zwłoce wobec poważnych uszkodzeń, jakim podległ gmach, w którym znajduje się pracownia Mineralogiczna Uniwersytetu w Warszawie. Opis więc haloidowych sodalitów pozostawiam przyszłości, a obecnie opiszę tylko jeden, mianowicie otrzymany przez stopienie kaolinu z bromkiem litowym<sup>1)</sup>.

Ponieważ bromek litowy jest ciałem bardzo łatwo rozkładnym w temperaturach wysokich, więc nie obezwodniałem go przed doświadczeniem, lecz ucierałem kaolin z wodnym bromkiem i już w tyglu zwolna ogrzewałem. Z początku sól topi się łatwo, obficie ciska pęcherze, potem staje się coraz trudniej topliwa, dymi, ulatnia się i mocno cuchnie kwasem bromowodorowym i podbromawym. Wystarcza 5 do 6 godzin aby w mieszaninie około 5 g kaolinu z ilością bromku około 40 g kaolin znikł zupełnie. Otrzymuje się piękny biały stop, który wrzucony do wody rozpuszcza się bardzo szybko, i pozostawia jednostajny proszek wcale grudek spiekłych niezawierający. Proszek ten pod mikroskopem krystaliczny, jednorodny, składa się z izotropowych okrągłych ziarenek i ich skupień oraz dwunastościanów rombów bardzo drobnych, widzialnych dopiero za użyciem 9-ej obiektywy Hartnacka. Kryształki te łatwo się rozkładają w słabym kwasie solnym lub azotowym i posiadają skład następujący:

<sup>1)</sup> Centralblatt f. Min. 1905. № 21. Str. 653.





	otrzymane				obliczone			
SiO <sub>2</sub>	44.48	albo 44.48	7364	2.06	14	43.47	albo 43.47	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.44	36.44	3565	1.00	7	36.77	36.77	
Li <sub>2</sub> O	11.90	10.40	3459	0.97	7	10.82	12.36	
LiBr		8.70	1000	0.28	2	8.94		
Br	8.00						8.22	
	100.82	100.02				100	100.82	
— O	0.80						0.82	
	100.02						100	

A więc skład i forma kryształów skłania nas uznać to ciało za bromek sodalitu litowego  $7(\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{LiBr}$ .

Materyałem do tej syntezy był kaolin z Meissen składu następującego:

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	49.41	8180	2.25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	37.06	3626	1.00
H <sub>2</sub> O	. . . . .	13.53	7508	2.07
		100.00 <sup>1)</sup> .		

Ta jego nieczystość, mianowicie nadmiar SiO<sub>2</sub>, pociągnęła zapewne za sobą nadmiar SiO<sub>2</sub> w sodalicie.

Opisana synteza sodalitu bromolitowego wydaje mi się godna uwagi z tego względu, że dotąd nie znany nam był bezpośrednio otrzymany sodalit litowy. Oddawna znany dwusiarczek sodalitu litowego otrzymany został przez topienie ultramaryny srebrowej z jodkiem litowym<sup>2)</sup>. Z licznych doświadczeń Lemberga i Thugutta wynika, że litowe, potasowe, barowe i strontowe glinokrzemiany grupy  $\text{R}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  niechętnie lub wcale nie łączą się z innymi solami na drodze syntezy bezpośredniej w warunkach powstawania sodalitów.

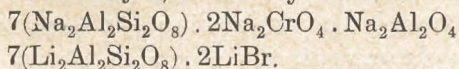
W licznych doświadczeniach, przytoczonych niżej w rozprawie niniejszej, w stopie chlorku lub siarczanu litowego powstają glinokrzemiany rombowe, nie zawierające Cl lub SO<sub>4</sub>. Sądzić by przeto można, że powstawanie związków sodalitowych zależy nie tylko od kationu jądra glinokrzemianowego, ale i od anionu soli przyłączanej.

<sup>1)</sup> Przypadkowo.

<sup>2)</sup> K. Heumann. Ann. d. Chem. u. Pharm. 201, 262. (1880).



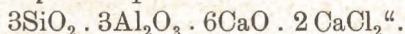
Wreszcie zwrócić muszę jeszcze uwagę na pewną analogię pomiędzy zasadowym chromianem sodalitowym, opisanym na początku i związkiem litowym, omawianym obecnie:



## 2. Glinokrzemiany wapniowe.

Stapiając duży nadmiar bezwodnego chlorku wapniowego z niewielką masą kaolinu, otrzymujemy stop twardy i zbity, który wodą traktowany do zupełnego rozmiękczenia daje roztwór mocno alkaliczny i obfity osad do twarogu podobny. Osad ten głównie składa się z wodorotlenku i chlorotlenku wapniowego, prócz tego zawiera wcale pokaźne ilości kryształów pryzmatycznych, mętnych, które w wodzie pęcznieją jak żelatyna, a wykazują chwiejne ilości wapna i krzemionki, nakoniec w osadzie tym znajduje się drobna ilość kryształków glinokrzemianu, należących do jednej z klas układu regularnego, nierozpuszczalnych i nierozkładnych w wodzie oraz w bardzo rozcieńczonych roztworach kwasów.

W jednym z artykułów Gorgeu<sup>1)</sup> znajdujemy co następuje: „Les argiles blanches fondues avec le chlorure de calcium en présence de l'air humide produisent toujours, après une action suffisamment prolongée, un silicate alumino-calcaire chloruré tétraédrique dont je n'ai pas terminé l'examen. Sa composition paraît constante et serait exprimée par la formule



Autor słów powyższych nie podaje ani rozbioru tego ciała, ani bliższego opisu, ani też szczegółów doświadczenia.

Ostrożnie używając rozcieńczonych kwasów, a także pławiąc w wodzie i przesiewając przez sita, udawało mi się glinokrzemian ten otrzymywać w stanie dość znacznej czystości. Czystość jego zależy istotnie od wielkości pryzmatycznych produktów ubocznych, które również nie rozkładane są w rozcieńczonych roztworach kwasów. Im większe są pryzmaty ciał tych, bliżej jeszcze nie zbadanych, tem większą mamy gwarancję otrzymanych czystych czworościennych kryształków glinokrzemianu.

<sup>1)</sup> Bull. soc. Min. Fr. 10 (1887) str. 276.



Z licznego szeregu doświadczeń, podam tu trzy, które dały mi produkt najczystszy<sup>1)</sup>.

1) Trzydzieści gramów bezwodnego chlorku wapniowego z trzema gramami pławionego kaolinu z Meissen topiło się 130 godzin w tyglu platynowym w słabym płomieniu palnika Muencke'go (Rozbiór 1).

2) Te same ingrediencye w stosunkach podobnych topiły się 30 godzin (Rozbiór 2).

3) Dwadzieścia gramów chlorku wapniowego i 4 g. kaolinu topiło się 24 godziny (Rozbiór 3).

W tych i podobnych doświadczeniach stop ostudzony łatwo się dawał z tygla wyjmować. Stop zazwyczaj był bardzo zbity i mocny, z pozoru jednorodny; jego barwa mleczno-biała posiadała wyraźny odcień zielonkawy. Stopy takie nasamprzód traktowałem dużą masą zimnej wody, aż do zupełnego wylugowania części łatwo rozpuszczalnych. Obfity osad, po starannej dekantacyi, podlegał krótkotrwałemu działaniu dużej objętości zimnego, najwyżej 1%-wego roztworu  $\text{HNO}_3$ ; po rozpuszczeniu związków rozpuszczalnych w tych warunkach, proszek pozostały odpławiałem od grubszych elementów zimną wodą destylowaną, sączyłem na bibule, suszyłem w powietrzu w temperaturze zwykłej i przesiewałem przez sita najsubtelniejsze.

Tak oczyszczony glinokrzemian miał pozór proszku śnieżnej białości, składającego się z optycznie izotropowych czworościanów i tegoż samego współczynnika załamania światła okrągło otopionych ziarenek do 0.04 milimetra średnicy. Glinokrzemian ten rozkłada się zwolna w 25%-wym roztworze kwasu solnego albo saletrzanego i daje roztwór bezbarwny i przezroczysty, który zgęszczony zastyga od wydzielającej się galarety krzemionkowej.

Skład chemiczny produktów z trzech powyżej wskazanych doświadczeń podaje tabelka następująca.

	1.	2.	3.	1a	2a	3a	1b	2b	3b
$\text{SiO}_2$	18.51	18.95	19.72	3064	3137	3264	3.21	3.27	3.33
$\text{Al}_2\text{O}_3$	28.31	27.68	27.28	2770	2708	2669	2.91	2.83	2.73
$\text{CaO}$	42.74	42.89	42.49	7632	7658	7586	8.00	8.00	7.76
$\text{Cl}$	13.53	13.57	13.87	3816	3827	3912	4.00	4.00	4.00
	103.09	103.09	103.37						
— O	3.05	3.06	3.13						
	100.04	100.03	100.24						

<sup>1)</sup> Centralblatt f. Min. 1904. № 23. Str. 729.



albo

	1.	2.	3.	1a	2a	3a	1b	2b	3b
SiO <sub>2</sub>	18.51	18.95	19.72	3064	3137	3264	3.21	3.27	3.33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.31	27.68	27.28	2770	2708	2669	2.91	2.83	2.73
CaO	32.09	32.18	31.54	5730	5746	5632	6.01	6.00	5.76
CaCl <sub>2</sub>	21.13	21.22	21.69	1905	1913	1955	2.00	2.00	2.00

100.04 100.03 100.24

1, 2, 3) Skład procentowy otrzymany z rozbioru.

1a, 2a, 3a) Ilorazy cząsteczkowe.

1b, 2b, 3b) Stosunki cząsteczkowe.

Jak widzimy skład tego glinokrzemianu jest dość złożony i bynajmniej nie tak stały, jak to podaje Gorgeu. Jednak dopóki odpowiednie doświadczenia nie dadzą nam produktu czystego, wzór Gorgeu  $3(\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}) \cdot 2\text{CaCl}_2$  musimy uważać za prowizoryczny i przybliżony. Wzorowi temu odpowiada następujący skład procentowy:

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	17.33	albo	17.33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	29.33	. . . . .	29.33
CaO	. . . . .	42.84	. . . . .	32.12
Cl	. . . . .	13.56		
CaCl <sub>2</sub>	. . . . .			21.22
		103.06		100
		O—3.06		
		100		

Dla bliższego poznania tego glinokrzemianu starałem się przyrządzić jego analogon bromowy przez topienie kaolinu z nadmiarem bromku wapniowego. Tu jednak napotkałem na trudności jeszcze większe niż z chlorkiem. W jednym tylko doświadczeniu (3 g kaolinu 40 g. bezwodnego bromku wapniowego topione 24 godziny) udało mi się otrzymać dostateczną do analizy chemicznej ilość czystego glinokrzemianu. Morfologicznie glinokrzemian ten niczem się nie różnił, chemicznie jednak okazał się glinokrzemianem w krzemionkę uboższym. Przez omyłkę do syntezy tej użyłem kaolinu zawierającego nieco tlenku żelazowego, który więc znalazł się i w glinokrzemianie.

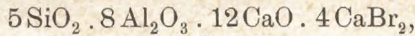


SiO <sub>2</sub>	. . .	11.39	1885		0.623	5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . .	30.00	2935	} 3067	1.010	8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . .	2.11	132			
CaO	. . .	34.80	6214		2.050	16
Br	. . .	24.20	3026		1.000	8
			102.50			
			2.42			
			100.08			

albo:

SiO <sub>2</sub>	. . .	11.39	1885		1.24	5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . .	30.00	2935	} 3067	2.02	8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . .	2.11	132			
CaO	. . .	26.33	4701		3.10	12
CaBr <sub>2</sub>	. . .	30.25	1513		1.00	4
			100.08			

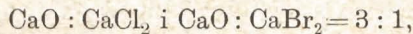
Z przytoczonych danych rozbioru chemicznego wynika, że skład w mowie będącego glinokrzemianu wyraża wzór:



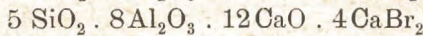
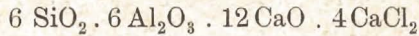
któremu odpowiadają następujące liczby procentowe:

SiO <sub>2</sub>	. . .	11.65	albo 11.65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . .	31.55	31.55
CaO	. . .	34.58	25.94
Br	. . .	24.68	
CaBr <sub>2</sub>	. . .		30.86
		103.06	100
		3.06	
		100	

W obu przytoczonych glinokrzemianach stosunek



stosunek zaś SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jest różny:



W doświadczeniach otrzymywania związku bromowego udało mi się otrzymać pewien glinokrzemian przejściowy, godny uwagi i ważny zarówno z powodu składu chemicznego jak i symetrii krystalograficznej.



W stopach z chlorkiem wapniowym pomiędzy kaolinem a glinokrzemianem chlor zawierającym nie udało mi się dostrzedz żadnego ciała przejściowego, z bromkiem zaś w początku reakcyi oprócz blaszek kaolinu i produktów uchylających się od determinacyi dają się widzieć tu i owdzie maleńkie optycznie anizotropijne przyzmaciki. Liczba ich z początku wzrasta, a potem maleje w miarę powiększania się liczby kryształków tetraedrycznych. Pewna jednakże ilość tych przyzmacików pozostawała w stopach, które bardzo nawet długo w ogniu przebywały. To była właśnie jedna z głównych przyczyn, że tak trudno mi było otrzymać czysty glinokrzemian brom zawierający.

Aby jednakże chociaż w przybliżeniu poznać skład tego przyzmatycznego związku, postąpiłem sobie w sposób następujący: widząc, że związek ten powstaje w początku reakcyi, a następnie znika, przypuszczałem, że więcej go otrzymam, jeżeli będę ogrzewał bromek wapniowy z nadmiarem kaolinu, a nie kaolinu z nadmiarem bromku, zniknąć bowiem ten związek może przypuszczalnie przez dalsze reagowanie z nadmiarem odczynnika. Tak postępując, otrzymałem obfite, pulchne dziurkowane masy, z których po wyługowaniu udało mi się w dwu doświadczeniach wypławić i wysiać niewielkie ilości niezupełnie czystego proszku, składającego się w przeważnej mierze z przyzmacików w mowie będących. Przyzmaciki te w rzucie podłużnym wykazywały dwójłomność i proste znikanie światła, w rzucie poprzecznym nie polaryzowały równoległych fal światła, a że we wszystkich rzutach są one prostokątne, a w rzutach poprzecznych nawet przeważnie kwadratowe, więc są to kryształy tetragonalne, połączenie słupa i płaszczyzny podstawowej. Optycznie odjemne. Długość ich dochodziła do 0.075 a szerokość do 0.035 milimetra.

Oto skład chemiczny produktu dwu doświadczeń:

	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	25.79	22.56	3735	1.03	21.99
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.66	37.06	3636	1.00	37.23
CaO	37.42	40.03	7196	1.98	40.78
	99.87	99.92			100

1 i 2) analizy,

3) ilorazy cząsteczkowe z analizy 2 obliczone,

4) stosunki cząsteczkowe z tej analizy,

5) skład obliczony z wzoru SiO<sub>2</sub> . Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 2 CaO.



Produkty opisane otrzymałem w roku 1903. Z tych niedoskonałych rezultatów można wnioskować jednakże, iż pryzmatyczny tetragonalny glinokrzemian przez przyłączenie chlorku czy bromku wapniowego tworzy glinokrzemian tetraedryczny. Skład jego umacnia niejako wzór Gorge u, a prócz tego skłania do przypuszczeń, że związek brom zawierający już jest dalszą fazą, pierwotnie bowiem należałoby w nim oczekiwać składu, w którym stosunek  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}=1$ .

Ciało tetragonalne jest tu związkiem dość ważnym, nie zadowolilem się przeto wynikami doświadczeń roku 1903.

Rozbiory, jak widzimy, w przybliżeniu tylko odpowiadały podanemu wzorowi, a postać krystalograficzna dla drobnych wymiarów ogólnie tylko mogła być opisana. Jednakże już wtedy w produktach niektórych doświadczeń zauważyłem, że kształt tych kryształów jest niejako *hemimorfijny*. Takim przynajmniej wydawał mi się on na drobnych obtopionych i niedołączonych wykształconych osobnikach przez mikroskop obserwowanych. Pomnąc na jedyną w swoim rodzaju grupę symetrii tetragonalnego sfenoidu podwójnego, a do dziś w przyrodzie nie znaną, nie przestawałem powtarzać doświadczeń topienia kaolinu w nadmiarze bromku wapniowego, mając nadzieję, że znajdę wreszcie warunki, w których kryształy tego związku będą czystsze, większe, doskonalsze, co pozwoli zbadać je dokładnie pod względem chemicznym i krystalograficznym.

Sprawa ta z pozoru prosta i łatwa, w rzeczywistości dużo nastrocza trudności, szczególnie gdy się nie rozporządza stałą a dowolną temperaturą, gdy się mianowicie nie posiada prądu elektrycznego, a tylko gaz miejski, którego ciśnienie ulega wahaniom bardzo rozmaitym i znacznym.

Bromek wapniowy przed doświadczeniem stopiony, na gorąco z kaolinem rozarty, w tyglu platynowym umieszczony i płomieniem palnika ogrzewany, niezadługo po dojściu do czerwoności daje gęstą, ciastowatą masę, wzdymającą się od obficie wydzielającej się pary wodnej i bromowodoru. Stopniowo rzadszą się ona staje, tak że można ją łatwo mieszać grubym drutem platynowym, ale w miarę posuwającego się rozkładu użytej ilości bromku wapniowego gęstość jej znów wzrasta. Po pewnym czasie topienia, stop ostudzony i traktowany wodą, oprócz znacznej ilości bromku wapniowego, wodzianu wapniowego i bromotlenku wapniowego



w osadzie okazuje dość znaczną zawartość kryształków tetraedrycznych, będących glinokrzemianem wapniowym, zawierającym halogenid, bardzo znikomą domieszkę kryształów tetragonalnych, które tu głównie opisuję, oraz wielką ilość produktów bliżej mi nie znanych. Są one wprawdzie krystaliczne, ale z wielu względów dają się trudno określić. Przeważnie są one dwu rodzajów: blaszkowe i igielkowate. Względna ilość tych rozmaitych związków zależy od warunków temperatury, czasu topienia i stosunku ingrediencji, jednak w najpomyślniejszych nawet warunkach zawsze ilość kryształów tetragonalnych jest najmniejsza.

Ostrożnym działaniem wody i rozcieńczonego (1%—2%) kwasu azotowego, pławieniem, przesiewaniem daje się produkt ten doprowadzić do tego, że na bibule odfiltrowany i wysuszony może być dalej poddany separacji ciężkimi cieczami. Do tej ostatniej manipulacji nadają się tylko proszki grubsze, a więc wszystko co zbyt drobne odrzucić należy. Nic więc dziwnego, że gdy po bardzo długim szeregu doświadczeń otrzymałem nareszcie porcję, zawierającą kryształki tetragonalne w znośnym do badania stanie, musiałem to udatne doświadczenie (40 g  $\text{CaBr}_2$  i 4 g kaolinu topione 24 godziny w średniej sily płomieniu palnika Teclu) powtórzyć aż pięćdziesiąt kilka razy, aby zdobyć około 0.8 g związku  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ .

Rozbiór chemiczny dał rezultaty następujące:

	a	b	c
1) $\text{SiO}_2$ . . .	22.15 . . .	3667 . . .	1.01
$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . .	37.05 . . .	3625 . . .	1.00
$\text{CaO}$ . . .	40.76 . . .	7278 . . .	2.00
	<u>99.96</u>		
2) $\text{SiO}_2$ . . .	21.99 . . .	3640 . . .	1
$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . .	37.23 . . .	3640 . . .	1
$\text{CaO}$ . . .	40.78 . . .	7280 . . .	2
	<u>100</u>		

- a) Skład procentowy.
- b) Ilorazy cząsteczkowe.
- c) Stosunki cząsteczkowe.

1. Rozbiór.

2. Obliczenie podług wzoru  $\text{SiO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$ .

Glinokrzemian ten z wolna rozkłada się w ciepłym kwasie solnym lub azotowym dymiącym pół na pół rozcieńczonym wodą



i daje przezroczystą ciecz, ścinającą się w żelatynę krzemionkową po zgęszczeniu na kąpeli wodnej.

Kryształki w mowie będące są kombinacją słupa, podstawy i czasami sfenoidu podwójnego. Dochodzą one do 0.6 mm długości boku słupa i 0.4 mm krawędzi podstawy. Najczęściej są one wydłużone w kierunku osi *c*, prócz tego bywają płytki bazopinakoidalne pojedyncze lub bliźnięce.

O przynależności do układu tetragonalnego wyrokuję kształt tych kryształów, szczególnie dobrze widoczny, gdy przewracają się w balsamie kanadyjskim zaraz po nakryciu szkiełkiem pokrywkowym, proste znikanie światła na ścianach słupa i jaknajdoskonalsza jednoosiowość optyczna, widoczna w stożku promieni spolaryzowanych na płytkach bazopinakoidalnych bez różnicy czy na pojedynczych czy na dwojakowych. Charakter optyczny ujemny(—). Jaknajzupełniejszy brak piramid, a wyłączne występowanie ścian 111 w kompleksie sfenoidu podwójnego wyłącza tu klasy o pozwórnnej osi symetrii. Pozostaje tylko klasa skalenoedru tetragonalnego i tetragonalnego sfenoidu podwójnego. Figury wytrawione rozstrzygnęły na korzyść tej ostatniej.

Symetria skaleonoedru tetragonalnego wyrażałaby się w monosymetryczności ścian słupa lub nawet w posiadaniu przez nie punktu obrotu drugiego rzędu, tymczasem tutaj mamy ściany słupa asymetryczne, a ściany podstawowe wykazały środek obrotu podwójnego <sup>1)</sup>.

A więc kryształy glinokrzemianu  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{CaO}$  są pierwszym i jak dotąd jedynym przykładem niezaprzeczoną kwestyonowaną przez niektórych badaczy grupy symetrii tetragonalnego sfenoidu podwójnego.

Daleki jestem od uważania za zbadaną reakcję pomiędzy kaolinem i stopionymi haloidkami wapnia. Dużo w niej jest do wyjaśnienia, co zajmuje mnie właśnie obecnie i co przyszłości zostawiam do publikacji.

Bardzo liczne doświadczenia syntezy bezpośredniej związków opisanych powyżej, t. j. topienia z nadmiarem bromku i chlorku wapniowego mieszanin wapna, glinki i krzemionki w stosunku  $2 \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$  spełzły na niczem. Również nie dały

<sup>1)</sup> Dokładny opis krystalograficzny z mikrofotografiami figur wytrawionych podałem w buletynie Akademii Umiejętności w Krakowie r. 1906.



produktów krystalicznych i jednorodnych topienia z wymienionymi solami cyanitu, andaluzytu i sylimanitu roztartych na proszek jaknajsubtelniejszy.

Również bez powodzenia były uporeczywe usiłowania syntezy analogów żelazowych i chromowych.

Trudno mi przemilczeć przed czytelnikiem, że rozprawa niniejsza w przeważnej mierze jest milczącą historią doświadczeń bez powodzenia; w bardzo małej tylko odsetce doświadczenia w mowie będące dają krystaliczne jednostajne produkty, dające się wydzielić i definiować.

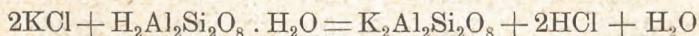
### 3. Glinokrzemiany litowe.

Chociaż zanieczyszczone i do wydzielenia trudne, jednak opisane wapniowe sole tworzą kryształki dobrze wykształcone i względnie dość duże.

Jeszcze wdzięczniejszym objektem w tym względzie są glinokrzemiany litowe.

Doskonałość krystaliczna glinokrzemianów litowych, syntezowanych w stopie soli litowych, sądzę, może być tłumaczona w sposób następujący.

Już G o r g e u<sup>1)</sup> dowiódł, że pomiędzy kaolinem i solami haloidowymi w temperaturze wysokiej zachodzi reakcja wymiany podwójnej, t. j. wydziela się halowodór i w stopie powstaje glinokrzemian. Reakcja ta może być przedstawiona w równaniu:



a więc kaolin zachowuje się tutaj jako kwas glinokrzemowy  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Glinokrzemian w reakcji tej powstający jest zazwyczaj albo bezpostaciowy, albo wykazujący zaledwie ślady krystalizacji. Wielokrotnie powtarzałem będące w mowie doświadczenia G o r g e u, i nigdy nie mogłem otrzymać dobrze skryształizowanego produktu. Krystaliczne ciała otrzymują się dopiero wtedy, gdy w stopie jest wolny tlenek lub węglan alkaliczny. Gdy przygotujemy mieszaninę np.  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  i stopimy ją z dużym nadmiarem KCl, otrzymujemy glinokrzemian  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  krystaliczny, lecz w postaci bardzo niedoskonałej. Gdy weźmiemy miesza-

<sup>1)</sup> Ann. d. chim phys. Ser. VI. T. 10. 1887, str. 145.



ninę  $2K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , a jeszcze lepiej  $3K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , otrzymamy kryształki glinokrzemianu  $K_2Al_2Si_2O_8$  lepiej wykształcone, lecz zawsze glinokrzemian powstaje raptownie, kryształki tworzą się bardzo maleńkie, pozlepiane i pozzrastane ze sobą.

Z solami litowemi zaś przebieg ten inaczej się przedstawia: bezwodne sole litowe w temperaturze swej topliwości rozkładają się jak wiadomo. Po krótkotrwałym nawet topieniu rozpuszczone w wodzie reagują alkalicznie. Gdy więc topimy chlorek lub siarczan litowy z kaolinem, to w początku powstaje glinokrzemian litowy bezpostaciowy, który przez działanie stopniowo zwiększającej się alkaliczności stopu przeistacza się w ciało pięknie krystaliczne.

Szczególniej pomyslnym dla krystalizacji glinokrzemianu z kaolinu powstającego jest stop chlorku litowego<sup>1)</sup>. Tak np. jeżeli stopimy 8 gramów kaolinu z 40 gramami bezwodnego chlorku litowego, to już po kilku godzinach znajdujemy w stopie kryształki glinokrzemianu, a po upływie 24 godzin topienia niema zupełnie ani kaolinu, ani ciał bezpostaciowych, gdy weźmiemy mniejszą ilość ingrediencji lub większy nadmiar chlorku litowego, znacznie prędzej otrzymamy ten sam rezultat.

Materyałem doświadczeń w mowie będących był chlorek litowy od firmy C. A. F. Kahlbaum, który przed samem doświadczeniem obezwadniałem przez ogrzewanie w misce platynowej, i kaolin z południa Rosyi z miejscowości bliżej mi nie znanej, wypłukany w kwasach i starannie wyszlamowany składu następującego:

SiO <sub>2</sub> . . .	45.76	7576	1.94	46.64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	39.87	3901	1.00	39.45
H <sub>2</sub> O . . .	14.44	8013	2.05	13.91
	100.08			100

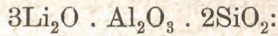
Jedno z doświadczeń topienia 8 g kaolinu z 40 g bezwodnego chlorku litowego w ciągu 24 godzin w tyglu platynowym na dużym palniku Teclu dostarczyło mi preparatu szczególnie pięknego. Glinokrzemian uwolniony od topnika rozpuszczeniem go w zimnej destylowanej wodzie przedstawił się jako śnieżnej białości syпки proszek, składający się z kryształków dochodzących 0.1 milimetra szerokości i 0.2 milimetra długości. Kryształki rombowe, pokrój podobny do kryształów minerału barytu; są one kombinacją (110)(010)(011) a czasami tylko (110)(011). Spółczynnik załamania

<sup>1)</sup> Centralblatt f. Min. 1905. № 21, str. 646.



światła i dwójłomność dość znaczna, znikanie światła proste, oś c jest kierunkiem mniejszej sprężystości optycznej. Kryształki te łatwo rozkładają się w rozcieńczonych roztworach kwasów, dając roztwór przezroczysty, który, zgęszczony na kąpieli wodnej zastyga w masę galaretowatą.

Skład chemiczny tego glinokrzemianu jest dosyć szczególny, mianowicie jest to litowy analogon minerału gelenitu:



$\text{SiO}_2$	. . .	38.62	6394	1.97	2	38.57
$\text{Al}_2\text{O}_3$	. . .	33.07	3225	1.00	1	32.63
$\text{Li}_2\text{O}$	. . .	28.40	9448	2.92	3	28.80
		100.09				100

Probując, czy na drodze bezpośredniego topienia nie uda mi się przygotować glinokrzemianu zawierającego jeszcze więcej litu niż opisany, stąpiłem z chlorkiem litowym kaolin lub krzemionkę i glinę w stosunku 2:1; dodając odrazu różne ilości węgla litowego lub wystawiając je na działanie ognia przez czas dłuższy. Jednakże otrzymywałem glinokrzemian to gorzej to lepiej skryształizowany, lecz zawsze tej samej formy i składu.

Tak np. jedna mieszanina kaolinu i węgla litowego w stosunku  $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  była w ogniu bez przerwy 150 godzin; w końcu doświadczenia stop rozumie się był bardzo alkaliczny, jednakże powstał tam produkt identyczny z opisany poprzednio:

$\text{SiO}_2$	. . .	38.23	6329	1.95	2
$\text{Al}_2\text{O}_3$	. . .	33.20	3248	1.00	1
$\text{Li}_2\text{O}$	. . .	29.00	9647	2.97	3
		100.43			

Produkt tego doświadczenia składał się z bardzo małych pryzmacików. Długość ich dochodziła do 0.025 milimetra, grubość zwykle była mniejsza niż 0.001. Pryzmaciki te są tak małe, że trudno wyrobić sobie sąd dokładny o ich formie. Końce ich są zastrzone, gaszą światło prosto.

Związek  $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  otrzymałem był w roku 1900. Już po otrzymaniu ciał wyżej opisanych znalazłem zarzucone w pracowni notatki F. Dutkowskiego. W roku 1895 kolega mój F. Dutkowski, wówczas student uniwersytetu, z inicjatywy i pod kierunkiem ówczesnego dyrektora pracowni mineralogicznej Uniwersytetu Warszawskiego prof. A. Lagorio, dokonywał do-



świadczeń nad zachowaniem się różnych minerałów w stopionych chlorkach alkalicznych.

Nieprzyjazne okoliczności zmusiły go wkrótce do przerywania doświadczeń i wogóle do porzucenia pracy naukowej. W zarzuconym w pracowni lakonicznym dyaryuszu F. Dutkowskiego znajdują się ustępy następujące:

„Kaolin, Andreas Grube, Schneeberg.

SiO <sub>2</sub> . . . . .	45.75 <sup>1)</sup>	7574	1.93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	40.17	3930	1.00
CaO . . . . .	0.20		
H <sub>2</sub> O . . . . .	13.98	7758	1.97“
	100.10		

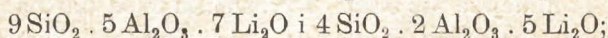
„18<sup>29</sup>/<sub>XI</sub> 95. Dwa gramy kaolinu Andreas Grube topiło się 12 godzin z 20 gramami chlorku litowego. Kryształki pryzmatyczne, gaszące światło prosto, zdaje się rombowe, kombinacja pryzmatu, makropinakoidu i brachydomy. Dwojaki krzyżowe na podobieństwo staurolitu. Prędko rozkładne w kwasie solnym, odparowane żelatynują. Skład chemiczny:

SiO <sub>2</sub> . . . . .	43.04	7125	1.80	9	42.97
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	40.45	3958	1.00	5	40.40
Li <sub>2</sub> O . . . . .	16.62	5525	1.39	7	16.63“
	100.11				100

„18<sup>17</sup>/<sub>XII</sub> 95. Kaolin + LiCl. Produkt krystaliczny:

SiO <sub>2</sub> . . . . .	41.58	6884	2.08	4	40.51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	33.70	3297	1.00	2	34.28
Li <sub>2</sub> O . . . . .	24.70	8217	2.49	5	25.21“
	99.98				100

Analizom F. Dutkowskiego odpowiadają wzory



szczególniej skład pierwszego bliżej opisanego związku zgadza się z obliczeniem.

Ponieważ otrzymany przezemnie produkt działania chlorku litowego na kaolin ma skład inny niż produkty F. Dutkow-

<sup>1)</sup> Analiza ta znajduje się w Morozewicza „Experimentelle Untersuchungen etc.“ T. M. P. M. XVIII, str. 135.



skiego, starałem się poznać przyczynę tej różnorodności, jaką znalazłem w dyaryuszu F. Dutkowskiego, odnalezionym w roku 1901. A więc w roku 1901 i 1902 powróciłem do tej kwestyi i wspólnie z p. A. Januszewiczem, ówczesnym praktykantem tutejszej pracowni dokonałem w warunkach jaknajrozmaitszych bardzo wielu doświadczeń nad zachowaniem się kaolinu w roztopionym chlorku litowym, zawsze jednak otrzymywaliśmy kryształki pojedyncze, nigdy dwojaki, zupełnie podobne do opisanych na początku tego rozdziału, zawierające stale około 38.5%  $\text{SiO}_2$ .

Nieznane mi są przyczyny niezgodności rezultatów Dutkowskiego i moich. Ponieważ jednak materiały do znajomości glinokrzemianów są jeszcze tak ubogie w porównaniu z wiadomościami naszymi o innych ciałach, ponieważ tak mało jeszcze wiemy jakie rodzaje połączeń właściwe są tym ciałom, więc uważałem za właściwe zarejestrować doświadczenia Dutkowskiego. Być może, iż albo mnie samemu, albo komu innemu uda się kiedyś odtworzyć te związki i wyjaśnić warunki ich powstania oraz stosunek ich do innych glinokrzemianów.

Z siarczanem litowym w opisanych powyżej warunkach doświadczenia powstaje glinokrzemian  $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Mniejsza zawartość tlenu litowego w tym glinokrzemianie może być przypuszczalnie wyjaśniona w ten sposób, że siarczan litowy jest stalszy niż chlorek litowy, a więc topiony nie daje tak dużo wolnego tlenu. Prócz tego sól ta topiona w tyglu płomieniem palnika gazowego redukuje się do siarczku (stop po ostudzeniu nawet na sucho cuchnie siarkowodorem, czerni platynę, a w stanie ognisto-ciekłym wydziela obficie bezwodnik siarkawy), który widoczna nie jest mocen reagować dalej na glinokrzemian  $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

Glinokrzemian  $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , otrzymany przez topienie kaolinu z bezwodnym siarczanem litowym jest to biały lub szarawy proszek krystaliczny: Kryształy jego również rombówce najczęściej są kombinacją (110)(011), przyczem obie te formy rozwinięte są tak jednostajnie, że kombinacja jest zupełnie podobna do ośmiościanu. Czasami, lecz rzadziej są one kombinacją (110)(011)(010), mają one wtedy pozór cienkich płytek z wąziutkimi ścianami (110) i (011).

Produkt analizowany otrzymany był topieniem 2.6 g kaolinu z 30 g siarczanu litowego w ciągu 96 godzin. Skład jego okazał się jak następuje:



SiO <sub>2</sub>	. . .	47.50	7874	1.98	2	47.74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . .	40.52	3964	1.00	1	40.38
Li <sub>2</sub> O	. . .	11.84	3938	0.99	1	11.88
		99.86				100

Otrzymanie i analizę tego glinokrzemianu proponują praktykantom pracowni Min. Uniw. Warsz. jako jedno z ćwiczeń analitycznych. Stapiają oni zwykle od 3 do 4 g kaolinu z 30 do 40 g siarczanu litowego w ciągu od 12 do 6 godzin.

Przytoczę tu trzy analizy: 1) synteza i analiza p. S. Charłamowicza—12 godzin topienia, 2) doświadczenie p. B. Woyde—8 godzin, 3) doświadczenie p. N. Waticza—6 godzin.

	1.	2.	3.
SiO <sub>2</sub>	. . . . 47.59	47.15	47.61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . 40.17	40.31	40.35
Li <sub>2</sub> O	. . . . 11.77	11.79	11.47
	99.53	99.25	99.43

Glinokrzemian Li<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> otrzymali w roku 1890 P. Hautefeuille i A. Perrey<sup>1)</sup> działaniem wanadynianu litowego na mieszaninę Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 2SiO<sub>2</sub> w obecności Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ich glinokrzemian był romboedryczny, optycznie jednoosiowy, dodatni.

A więc Li<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> jak dotąd, jest dwupostaciowe.

#### 4. Glinokrzemian barowy i strontowy<sup>2)</sup>.

Liczne doświadczenia Lemberga, Thugutta, Moroze-wicza, Gorgeu, Friedela i innych dowodzą, że sodality są to prawie wyłącznie glinokrzemiany sodowe i w małym zakresie wapniowe. Powstają one względnie łatwo pod działaniem wodnych roztworów soli sodowych lub wapniowych na kaolin w obecności węglanu albo wodorotlenku, albo też w stopie tych soli z kaolinem i węglanem. Sole zaś potasu, litu, baru, strontu, magnezu, za wyjątkiem opisanego w rozdziale 1 rozprawy niniejszej związku 7Li<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> . 2LiBr, związków sodalitowych nie tworzą. Tak więc np. działaniem roztworu chlorku strontowego na wozdian chlorku sodalitowego Thugutt<sup>3)</sup> otrzymał heksagonalny

<sup>1)</sup> Bull. Soc. Min. Fr. 1890. T. XIII, str. 145.

<sup>2)</sup> Centralblatt f. Min. 1905. № 5, str. 138.

<sup>3)</sup> Min. chem. St. 74.



glinokrzemian  $4(\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , nazwany przezeń nefelinem strontowym.

Jak się zachowuje sól ta w stopie, czy również nie będzie tworzyła związku sodalitowego, oraz czy w temperaturze topliwości chlorku borowego i strontowego powstają glinokrzemiany typu nefelinowego czy anortytowego — oto pytania, które miały rozstrzygnąć topienia kaolinu z nadmiarem  $\text{BaCl}_2$  i  $\text{SrCl}_2$ .

Mieszany kaolinu z bezwodnym chlorkiem barowym w różnych stosunkach przyrządzane trzymałem w temperaturze bardzo niewiele przewyższającej temperaturę topliwości  $\text{BaCl}_2$ ; próby mikroskopowe wykazały, że w stopach takich zwolna kaolin znika, a natomiast zjawia się inne ciało krystaliczne.

Najpomysłniejsze pod względem czystości i dobrej krystalizacji glinokrzemianu były doświadczenia robione w sposób następujący.

Pięć gramów kaolinu roztarte z 40 g bezwodnego chlorku barowego w tyglu platynowym ogrzewane było w ciągu 120 godzin słabym płomieniem dużego palnika Teclu. Po wyługowaniu rozpuszczalnych części pozostaje obfity osad bezpostaciowy chłotlenku barowego i innych ubocznych produktów. Osad ten rozpuszcza się łatwo w zimnym 1%-ym roztworze kwasu azotowego, poczem zostaje maleńka ilość białego ciężkiego proszku krystalicznego. Jak zwykle, osad taki płukałem zimną wodą do zupełnej czystości, sączyłem na bibule, suszyłem w temperaturze zwykłej i przesiewałem przez bardzo gęste sito, czem się proszek doskonale czyści od włosków bibuły.

Proszek w mowie będącego glinokrzemianu barowego składa się z mikroskopijnych, krótkich, krępych słupków sześciobocznych i sześciokątnych płytek. Słupki dwójłomne, o prostym znikaniu światła, o odjemnym charakterze optycznym; płytki izotropowe. Słupki na jednym końcu mają płaszczyzny piramidy tego samego rzędu co płaszczyzny pryzmatyczne oraz płaszczyznę podstawową; na drugim końcu jest tylko płaszczyzna 0001, płaszczyzn 0111 nie ma, a więc niewątpliwie mamy tu hemimorfizm. Zatem produkt opisany ze swoich własności optycznych i krystalograficznych jest podobny do nefelinu. Długość słupków zwykle dochodziła zaledwie do 0.005 milimetra. W jednym tylko doświadczeniu po odpławieniu znacznej ilości drobiazgu znalazłem maleńką ilość znacznie



większych kryształków, których własności jeszcze wyraźniej potwierdziły opisane powyżej cechy. Wszystkie proszki z doświadczeń podobnych podane mu były jednorodne i czyste, kryształki je składające były zupełnie bezbarwne i przezroczyste; dopiero użycie najsilniejszych obiektów mikroskopowych pozwalało w nich dostrzedz drobniutkie inkluzje.

W podobny sposób przyrządzałem preparat strontowy. Jednakże chlorek strontu jest trudniej topliwy niż barowy, trzeba było więc użyć najsilniejszego płomienia dużego palnika Teclu i otoczyć tygiel osłoną glinianą. Wysoka temperatura pociąga za sobą energiczny rozkład chlorku strontowego, a więc idzie zatem daleko zwawszy przebieg reakcyi. Po 24 godzinach od początku doświadczenia w próbach wyjmowanych drutem platynowym z tygla mikroskop nie wykazuje nierozłożonego kaolinu.

Glinokrzemian strontowy krystalizuje się daleko gorzej niż barowy. Najlepsze rezultaty otrzymywałem gdy stapiałem po 3 g kaolinu z 25 g bezwodnego chlorku strontowego w ciągu 24 godzin w pełnym płomieniu dobrze palącego się dużego palnika Teclu. Stop ostudzony traktowałem jak poprzednio. Osad bezpostaciowy był zazwyczaj bardzo obfity. Po rozpuszczeniu bezpostaciowej części osadu pozostawała drobna ilość proszku składającego się z kryształków glinokrzemianu strontowego. Kryształki te, rzadko dochodzące do 0.005 milimetra długości, są to pryzmaczki o prostym znikaniu światła, optycznie odjemne, na jednym końcu ostre, na drugim tępo ucięte. Gdzie niegdzie zdarzają się izotropowe blaszki heksagonalne.

Oba glinokrzemiany, barowy i strontowy, rozkładają się łatwo w rozcieńczonych roztworach kwasów mineralnych i pozostawiają od 9.57% do 9.76% nierozkładnej resztki. Pozostałość ta nie rozkłada się w stężonych kwasach, wyjąwszy mieszaniny HF i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Składa się ona z bardzo małych optycznie izotropowych ziarek, które, gdy osiadają w cieczy na dnie naczynia, zbierają się w niewielkie kłaczki. Skład chemiczny tej pozostałości nierozkładnej jest w obu glinokrzemianach prawie jednakowy i ze znacznym przybliżeniem wyraża się stosunkiem 15SiO<sub>2</sub> · 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jak się to widzieć daje z następujących danych rozbiórki chemicznego.

	a	b	c	d
I. SiO <sub>2</sub> . . .	81.08	1342	7.25	14.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	18.92	185	1.00	2.0
	100.00			



	a	b	c	d
II. SiO <sub>2</sub> . . .	81.74	1353	7.60	15.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	18.25	178	1.00	2.0
	99.99			
III. SiO <sub>2</sub> . . .	81.41	1347	7.44	14.88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	18.58	171	1.00	2.00
	99.99			
IV. SiO <sub>2</sub> . . .	81.59	1350	7.50	15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	18.41	180	1.00	2
	100			

I. Skład pozostałości nierozkładnej od glinokrzemianu barowego.

II. To samo od strontowego.

III. Średnio obliczona z I i II.

IV. Skład obliczony ze wzoru 15SiO<sub>2</sub> . 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

a) Skład procentowy.

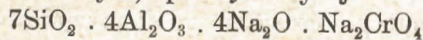
b) Ilorazy cząsteczkowe.

c) i d) Stosunki cząsteczkowe.

Co się tyczy rozkładnych glinokrzemianów inkluzye powyżej wskazane zawierających, to skład ich bardzo ściśle wyraża się wzorami następującymi:

	7SiO <sub>2</sub> . 4Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 4BaO				
	7SiO <sub>2</sub> . 4Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 4SrO				
SiO <sub>2</sub> . . .	29.13	4823	1.74	7	29.25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	28.19	2758	1.00	4	28.29
BaO . . .	42.33	2760	1.00	4	42.46
	99.65				100
SiO <sub>2</sub> . . .	34.02	5633	1.75	7	33.93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	32.81	3210	1.00	4	32.81
SrO . . .	33.16	3200	1.00	4	33.26
	99.99				100

Typ ten, choć nowy, nie jest nam obcy. Mamy go w glinokrzemianie chromianowym, opisanym wyżej:



Tu widzimy typ ten w postaci związku nefelinowego.



## 5. Glinokrzemiany potasowe.

Doświadczenia, których najlepiej scharakteryzowane produkty mam zamiar opisać w rozdziale niniejszym, robione były w różnym czasie i w rozmaitym celu.

Jedne polegały na stapianiu kaolinu i węglanu wapniowego, lub kaolinu, węglanu wapnia i gipsu z dużym nadmiarem chromianu potasowego. Sole wapniowe wprowadzałem dla polepszenia krystalizacji, nauczony zarówno doświadczeniem Morozewicza<sup>1)</sup> jak własnym, że w stopie zawierającym sole wapniowe otrzymują się produkty daleko lepiej skryształizowane niż w stopie soli alkalicznych bez wapnia. Doświadczenia te robiłem w tyglu platynowym na dużym palniku Teclu, osłaniając tygiel glinianą osłoną, lecz z powodu trudnotopliwości chromianu potasowego w doświadczeniach tych często uciekałem się do używania pieca Perrot'a. W razie użycia tego pieca tygiel platynowy, zawierający podległą topieniu mieszaninę, nakrywany był pokrywką porcelanową, owijany papierem azbestowym, umieszczany w tyglu glinianym, w który potem sypany był piasek kwarcowy do samej krawędzi. Mieszaniny topiły się od 8 do 12 godzin, poczem stawały się one żółto-zielonemi spieczonemi masami, dość łatwo wychodzącymi z tygla. Stopy te potraktowane wodą dają roztwór mocno alkaliczny i proszek krystaliczny, będący mieszaniną dużej ilości przezroczystych i bezbarwnych kryształków glinokrzemianu, niewielkiej ilości zielonych igieł i drobnej domieszki ziarenek węglanu wapniowego.

Doświadczenia drugiego rodzaju były próbami działania stopniowo wydzielającego się tlenu alkalicznego na kaolin; w nich topiłem chromian potasowy z kaolinem bez dodawania jakichkolwiek innych ingrediencyi. I te, podobnie jak doświadczenia poprzednio wymienione, dokonywane były albo na dużym palniku Teclu w tyglu platynowym osłoniętym osłoną glinianą, albo w piecu Perrot'a. W tych doświadczeniach otrzymują się masy z tygla trudno wychodzące, w wodzie dające oprócz produktów krystalicznych dużo spieczonych bryłek i czasami szarych brudnych bezpostaciowych kłaczek.

Doświadczenia te pierwotnie robiłem w piecu Perrot'a, ale po-

---

<sup>1)</sup> T. M. P. M. XVIII, 134.



nieważ otrzymywałem produkty niepozorne i nieczyste, wróciłem do dużego palnika Teclu, otaczając tygiel dla silniejszego żaru glinianym lub azbestowym cylindrem. Modyfikacja ta okazała się rzeczywiście dogodną.

Do doświadczeń w mowie będących kaolin i chromian potasowy brany był w stosunkach od 1 : 10 do 1 : 6. Skład produktu zależy jednak w danym razie nie od stosunku ingrediencji, lecz od temperatury. W piecu Perrot'a lub na nowym dobrze wyczyszczonym palniku Teclu przy pełnym strumieniu gazu i wysokim ciśnieniu jego otrzymuje się glinokrzemian oktaedryczny. Jeżeli zaś palnik pali się nieco słabiej, tworzy się glinokrzemian pryzmatyczny. Do glinokrzemianów, otrzymywanych w tych doświadczeniach, zawsze rozumie się domieszane są znaczne ilości kryształków tlenku chromowego. Po każdym doświadczeniu wewnętrzna powierzchnia tygla i pokrywki powleka się zbitą skorupą tych kryształów.

Stopy, zawierające glinokrzemian oktaedryczny, potraktowane wodą, dają roztwór bardzo alkaliczny, dużo spieczonych kawałków  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  i szare masy kłaczkowate. Złożoną taką mieszaninę nasamprzód płukałem na misce do odbarwienia wody przemywającej przez dekantację, potem odpławiałem w średniej wielkości lejku Nöbla. Po takim opracowaniu otrzymywałem z każdego topienia 30 g  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  i 3 do 5 g kaolinu niewielką ilość—około grama—proszku, składającego się tylko z kryształów glinokrzemianu i tlenku chromowego. Starałem się oddzielić te ciała jodkiem metylenu lub bromoformem, lecz bez skutku. Kryształy glinokrzemianu w różnym stopniu obrastają i przerastają drobnutkie płytki romboedryczne tlenku chromowego; rozcieńczając stopniowo jodek metylenu otrzymywałem drobne frakcje coraz słabiej zabarwione na kolor zielony, lecz otrzymać kryształki zupełnie wolne od inkluzji tlenku chromowego nie można było, ponieważ czyste kryształy stanowią zbyt drobną część całej masy, a olbrzymia ich ilość jest obrosła i przerosła kryształkami  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Stopy z glinokrzemianem pryzmatycznym dawały również roztwór alkaliczny, lecz oprócz glinokrzemianu i płytek  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nie zawierały żadnych innych produktów, ani krystalicznych, ani bezpostaciowych.



Następnie trzeci rodzaj doświadczeń był systematycznym szeregiem stapiania mieszanin składu następującego:

- |      |  |
|------|--|
| I    | $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 20\text{K}_2\text{SO}_4$                              |
| II   | $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 20\text{K}_2\text{SO}_4$  |
| III  | $2\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 20\text{K}_2\text{SO}_4$ |
| IV   | $3\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 20\text{K}_2\text{SO}_4$ |
| V    | $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 40\text{KCl}$   |
| VI   | $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 40\text{KCl}$             |
| VII  | $2\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 40\text{KCl}$            |
| VIII | $3\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 40\text{KCl}$            |

Grupa  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  wprowadzona była albo w postaci kaolinu, albo też w postaci wodzianu glinu i wodnej krzemionki w stosunku 1:2. Topienie jak zwykle odbywało się w tyglu platynowym, który w doświadczeniach z KCl ogrzewany był średniej siły płomieniem dużego palnika Teclu, a z siarczanem potasu albo pełnym płomieniem palnika Teclu, albo też w piecu Perrota z przyczyny trudnotopliwości siarczanu potasowego. Doświadczenia w mowie będące ciągnęły się od pięciu godzin do trzech tygodni. Pomimo zastosowania wszystkich znanych mi i możliwych ostrożności, a także pomimo najróżnorodniejszych warunków, otrzymywane glinokrzemiany pod względem ich czystości i krystalizacyi były znacznie gorsze niż produkty litowe i wapienne, otrzymywane przeze mnie w doświadczeniach podobnych.

Wogóle doświadczenia tego rodzaju, co w mowie będące, pomimo rzekomej prostoty, do łatwych bynajmniej nie należą. Każde doświadczenie trzeba powtórzyć kilka, a nieraz kilkanaście razy, zanim uda się otrzymać produkt jednorodny, czysty i wyraźnie krystaliczny. Często nie da się to osiągnąć wcale. Nieraz drobne, wprost nieuchwytnie okoliczności sprawiają komplikacye i skutki niepożądane. Bez wątpienia, że w odpowiednio urządzonych piecach, np. w piecach elektrycznych, w dużej masie ciał użytych, w ścisłe jednostajnej i stopniowo regulowanej temperaturze, doświadczenia te przebiegałyby lepiej, pewniej i z lepszymi rezultatami. Ale niestety, skromną pracownię uniwersytecką nie zawsze i nie wszędzie stać na ostatnie słowo udoskonaleń technicznych. I cieszyć mi się należy, że mam pod dostatkiem gazu, platyny i odczynników, a co najważniejsza, pełne życzliwości poparcie dyrektora pracowni D-ra prof. G. Wulffa, któremu zawsze rad



jestem złożyć jaknajserdeczniejsze podziękowanie, co też czynię przy tej sposobności.

Z pięćdziesięciu doświadczeń, dokonanych z wskazanymi wyżej mieszaninami seryi trzeciej, tylko doświadczenia topienia mieszaniny VIII t. j.  $3K_2CO_3 \cdot Al_2O_3, 2SiO_2 \cdot 40KCl$  po wylugowaniu nadmiaru  $KCl$  zostawiały proszek składający się wprawdzie z bardzo drobnych, ale w każdym razie czystych kryształków. Pozostałe doświadczenia albo dawały produkty niejednorodne, albo składające się z bardzo źle wykształconych przymacików gęsto okrytych drobnymi ziarenkami, tak że tylko w rzadkich przypadkach z pod powłoki tych ziarenek słabo przebijała dwójłomność przymacików za użyciem cienkiej płytki gipsowej.

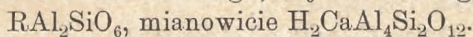
Wszystkie produkty otrzymane charakteryzować można tylko kierunkiem osi mniejszej sprężystości optycznej. W jednych kierunkiem tym jest oś długa, w drugich krótka. Wszystkie gaszą światło prosto, wszystkie mają współczynnik załamania światła niewielki, dwójłomność widoczną dopiero za użyciem cienkiej płytki. Wielkość kryształów bardzo nieznaczna: najczęściej przymaciki w mowie będące widoczne są zaledwie przez 9-tą obiektywę Hartnacka.

Nakoniec czwarty rodzaj doświadczeń, całkowicie bez powodzenia, to próby bezpośredniej syntezy, oraz usiłowania otrzymania odpowiednich żelazowych i chromowych związków oraz ciał z innymi zasadami.

Z pomiędzy produktów czterech wspomnianych seryi doświadczeń wybrałem ośm najjednorodniejszych, najczystszych, najlepiej scharakteryzowanych i skryształizowanych; opis ich podam poniżej. Jak zobaczymy, skład ich jest w niektórych razach godny uwagi.

Wiadomości nasze o krzemianach typu  $RR_2^{III}SiO_6$  nie są zbyt obfite <sup>1)</sup>.

W r. 1862 Rammelsberg <sup>2)</sup> daje wzór margarytu



Po nim Tschermak <sup>3)</sup> w r. 1871 z analiz piroksenów wnio-

<sup>1)</sup> Chemik Polski. Rok VI № 30, d. 25 lipca 1906 r.

<sup>2)</sup> Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesell. 1862, 14, str. 431.

<sup>3)</sup> Min. Petr. Mitth. 1871, str. 30.



skuje, że minerały te zawierają związki żelazawe i magnezowe typu  $RR_2^{III}SiO_2$ .

Następnie Dölter<sup>1)</sup> w 1879 r. rozszerza tę tezę na inne zasady, a w r. 1884<sup>2)</sup> ogłasza swoje badania doświadczalne nad stopami różnych mieszanin składu  $RR_2SiO_6$ . Stopy takie w doświadczeniach Döltera zastygały w krystaliczne agregaty osobników typu piroksenowego zupełnie bez tła szklistego lub prawie bez niego.

W tymże roku 1884 Lorenzen<sup>3)</sup> odkrył minerał pryzmatyn składu  $MgAl_2SiO_6$ , a w dwa lata później Sauer<sup>4)</sup> opisał i nazwał nowy minerał kornerupin tegoż składu co i pryzmatyn.

W r. 1887 Gorgeu<sup>5)</sup>, stapiając kaolin z dużym nadmiarem sody lub potażu, otrzymał glinokrzemiany  $Na_2Al_2SiO_6$  i  $K_2Al_2SiO_6$ .

Następnie Morozewicz<sup>6)</sup> w r. 1898 ogłosił swe studia doświadczalne nad powstawaniem minerałów w magmie; w tych pracach otrzymał on pirokseny syntetyczne, zawierające bardzo duże ilości związków typu  $RR_2^{III}SiO_6$ , otrzymane w lawom podobnych stopach krzemianowych.

Nakoniec w r. 1901 Vernadsky<sup>7)</sup> w swej rozprawie teoretycznej o budowie krzemianów zbiera dowody popierające tezę, że związki typu  $RR_2SiO_6$  stanowią jądro całego szeregu krzemianów.

Badając glinokrzemiany, powstające w stopach alkalicznych, zwróciłem rozumie się uwagę i na krzemiany typu omawianego; pragnąłem mianowicie otrzymać glinowe, żelazowe i chromowe krzemiany tego typu z różnemi zasadami w stanie zupełnej czystości i w takich doświadczeniach, aby można z łatwością w każdej chwili otrzymać dużą ilość danego krzemianu do badań nad zastąpieniem i t. p. Przedewszystkiem starałem się otrzymać alkaliczny glinokrzemian typu omawianego w stanie lepszym niż Gorgeu, produkty bowiem tego autora grzeszą wielką niestałością, jak dowodzą analizy, wyjęte z jego rozprawy:

1) Tscherm. Min. Petr. Mitth. 1879.

2) N. J. 1884, tom II, str. 51.

3) Meddel. Grönl. Kjöbenhavn. 1884, 7, 20.

4) Z. d. d. g. G. 1886, 38, str. 705.

5) Ann. d. ch. ph. 1887. Serya VI, t. 10, str. 145–169.

6) T. M. P. M. 1898, XVIII.

7) Z. f. Kryst. 1901, XXXIV, str. 37.



								obliczone
SiO <sub>2</sub>	26.07	25.4	24.6	20.0	19.4	19.4	18.3	23.51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39.02	19.2	41.3	37.8	27.5	38.5	39.6	39.78
K <sub>2</sub> O	34.07	35.5	34.1	42.2	43.1	42.1	42.1	36.71
	99.16	100.1	100	100	100	100	100	100

Stosunki cząsteczkowe w ciałach Gorgeu są wprawdzie bliskie do 1, jednakże skład procentowy ich przedstawia wielką rozmaitość. Glinokrzemiany tego autora, otrzymane przezeń w wielkim nadmiarze węgla alkalicznego przypuszczam już musiały być nieco rozłożone: im wyższa była temperatura doświadczenia, tem produkt był uboższy w krzemionkę. Przypuszczenie to opieram jeszcze na tem, że produkty Gorgeu, jak mówi autor, oprócz srebra (syntezowane były w tyglu srebrnym) zawierały jeszcze H<sub>2</sub>O i CO<sub>2</sub>, przyciągały one H<sub>2</sub>O i CO<sub>2</sub> nie tylko z roztworów, ale nawet z atmosfery.

Początkowo próbowałem powtórzyć doświadczenia Gorgeu, ale nie otrzymałem rezultatów zadawalających: produkty były bardzo źle krystaliczne, niejednorodne, i nosiły wyraźne ślady rozkładu, przyczem były tak łatwo rozkładne, że ulegały nawet działaniu zimnej wody. Droga zatem, wskazana przez Gorgeu zupełnie nie nadaje się do otrzymania glinokrzemianu alkalicznego RAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub> w takiej formie, aby nadawał się on do dalszych studyów chemicznych.

Próby syntezy bezpośredniej również do skutku nie doprowadziły.

Dopiero kiedy zastosowałem stapianie kaolinu z solą rozkładną w temperaturze jej topliwości i wydzielającą wolny tlenek alkaliczny, udało mi się otrzymać krzemian K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub> w formie stałej i w kryształach dobrych. Mianowicie zastosowałem topienie kaolinu z K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> w piecu Perrota lub w pełnym płomieniu jaknajsilniejszego palnika Teclu wieczorem i w nocy, kiedy ciśnienie gazu jest najsilniejsze, osłaniając tygiel osłoną glinianą.

W temperaturze nieco niższej, niż dają przyrządy wskazane, od topienia kaolinu z K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> zamiast K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub> otrzymuje się K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

Kaolin i chromian potasowy brałem w stosunkach: od 4 H<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>H<sub>2</sub>O : 50 K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> do 4 H<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>H<sub>2</sub>O : 30 K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, t. j. na wagę mniej więcej od 3 g kaolinu na 30 g K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> do 5 g kaolinu na 30 g K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Czas topienia od 10 do 12 godzin, zależnie



od tego kiedy był początek doświadczenia. Dziesięciogodzinne doświadczenia przypadały całe na okres wysokiego ciśnienia gazu miejskiego. Dłuższe przechodziły przez minimum.

W doświadczeniach tych otrzymują się masy z tygla trudno wychodzące; wewnętrzna powierzchnia tygla i pokrywki powleka się zbitą skorupą kryształków  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Stopy w mowie badające, potraktowane wodą, dają roztwór bardzo alkaliczny, wcale albo prawie wcale nie burzący się z kwasami, dużo spieczonych brył  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , szare masy kłaczkowate i niewielką ilość szaro-zielonego proszku. Mieszaninę taką nasamprzód płókałem przez dekantację aż do odbarwienia wody, t. j. do zupełnego usunięcia nierozłożonego  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , potem zlewałem na sączek i suszyłem w powietrzu w temperaturze zwykłej. Wysuszone przesiewałem przez sito 0,15 mm; grubsze odrzucałem, drobiazg zaś odplawiałem w średnim lejku aparatu Nöbbla. Po takim traktowaniu z każdego doświadczenia otrzymywałem około grama proszku, składającego się tylko z kryształków  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Próbowalem oczyścić  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6$  jodkiem metylenu lub bromoformem, lecz, jak wyżej wyjaśniłem, nie dało się to skutecznie.

Proszki te zawierają od 78.45% do 78.13%  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6$  i od 21.55% do 21.87%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Glinokrzemian przedstawia piękne bezbarwne i przezroczyste kryształy, ośmiościany regularne około 0.12 mm w kierunku osi poczwórnej. Nie wykazują one ani zaokrągleń, ani zmętnień, obserwowane przez mikroskop robią wrażenie ciała niezaprzeczone świeżego, nierozłożonego. Ośmiościany w mowie będące w balsamie są słabo widoczne, dobrze w wodzie, glicerynie lub alkoholu amylowym. Optycznie są zupełnie izotropowe. Dwojaki tworzą spinelowe, lecz rzadko. Osobniki bywają przeważnie skupione w agregaty, rzadziej znacznie zdarzają się osobniki pojedyncze, wolne. Gdziekolwiek zdarzają się kryształy zupełnie wolne od inkluzji, lecz przeważnie są one przepełnione inkluzjami romboedrycznych płytek  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  lub niemi pooblepiane. Kryształy  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6$  łatwo się rozkładają w kwasach rozcieńczonych, dając ciecz bezbarwną i przezroczystą oraz piękny jedwabiste lśniący osad inkluzji  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Skład ich procentowy podaje analiza następująca:



	1		2	3	4
1) SiO <sub>2</sub> . . .	24.26		4016	1.06	23.51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	38.46		3963	1.00	39.78
K <sub>2</sub> O . . .	35.10	3722	} 3972	1.05	<u>36.71</u>
CaO . . .	1.97	250			
MgO . . .	śląd				<u>100</u>
	<u>99.79</u>				

1) skład procentowy; 2) ilorazy cząsteczkowe; 3) stosunki cząsteczkowe; 4) obliczone według stosunku K<sub>2</sub>O . Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub>.

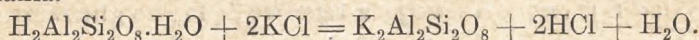
Wapno i magnezya pochodzą z zanieczyszczeń chromianu potasowego, jaki posiadała pracownia tutejsza.

Glinokrzemian K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub> w sposób powyższy otrzymany tem różni się od produktu G o r g e u, że jest zupełnie świeży, nie przyciąga ani wody, ani dwutlenku węgla. Próby niektóre przed sześciu jeszcze laty przygotowane, na wolnem powietrzu zostające, po wypaleniu na wadze nie tracą.

Niewątpliwie nieobecność wrostków Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lub jakichkolwiek innych byłaby bardzo pożądana, ale jak dotąd nie mam sposobu na otrzymanie kryształów K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub> wolnych od wrostków a zarazem posiadających cechy wyżej wymienione. Jenakże Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> krystaliczny jest zupełnie w kwasach nierozkładny i wnosząc z doświadczeń Thugutta nad korundem nie łatwo ulegać będzie działaniu roztworów, a więc sądzę, że ciało, w formie powyższej otrzymane, nadawać się będzie do doświadczeń na drodze wodnej.

Soli kwasu H<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub> z innymi zasadami dotąd otrzymać nie zdołałem, jak również bez powodzenia były próby stapiania w odpowiedni sposób andaluzytu, cyanitu, sylimanitu i mieszanin krzemionki z tlenkiem glinowym, chromowym lub żelazowym w stosunku SiO<sub>2</sub> : R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 : 1.

G o r g e u<sup>1)</sup> zwrócił uwagę na reakcyę pomiędzy kaolinem a solami haloidowemi, zachodzącą w temperaturze wysokiej podług równania:



Reakcyja ta zachodzi nie tylko z solami haloidowemi, ale z siarczanami, wolframianami, chromianami, wanadynianami, jak się miałem sposobność wielokrotnie przekonać, studyując tę reakcyę

<sup>1)</sup> Ann. de chim. phys. Sér. VI, t. 10, 1887, str. 145 — 169.



w celu otrzymania glinokrzemianów typu sodalitu i nefelinu w formie kryształów, dających możność zupełnego ich zbadania chemicznego i fizycznego<sup>1)</sup>.

O ile idzie o glinokrzemian  $K_2Al_2Si_2O_8$ , to reakcyja wyżej wspomniana daje go w formie bardzo niedoskonałej.

Kryształizuje się on dopiero w stopach zawierających wolny węglan.

2) Mieszanina potażu, kaolinu i chlorku potasowego w stosunkach cząsteczkowych  $3K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 40KCl$  jaknajstaranniej utarta topiła się w ciągu 12 godzin w średnim płomieniu dużego palnika Teclu. Stop ostudzony barwy śnieżnobiałej łatwo z tygla wychodzi, potraktowany wodą rozpuszcza się łatwo, daje roztwór mocno alkaliczny i delikatny z wolna osiadający proszek, który po odsączeniu i wysuszeniu łatwo całkowicie się przesiewa przez najdrobniejsze sита i do suchego szkła się nie czepia. Przez obiektywy immersyjne widać, że proszek ten składa się z drobnutkich kryształków: czworoboków prostokątnych i kwadratów. Czworoboki są kreskowane podłużnie, światło gaszą prosto, dłuższa oś ich jest kierunkiem większej sprężystości; kwadratowe są izotropowe. Jednak co dotyczy formy i własności optycznych przekrojów kwadratowych, to muszę się zastrzedz: są one tak drobne i cienkie, że nie można z całą pewnością sądzić o ich kształcie i własnościach optycznych.

Glinokrzemian ten rozkłada się w kwasach bardzo łatwo. Rozmażony w ciepłej wodzie za dodaniem kilku kropeł kwasu solnego gęstości w.ł. 1.19 w kilka chwil daje przezroczysty roztwór bez śladu mętów nierozpuszczalnych. Roztwór ten, zgęszczony na kąpeli wodnej, wydziela krzemionkę w postaci galarety. Skład glinokrzemianu (2) wyraża się przez wzór  $K_2Al_2Si_2O_8$ :

2) $SiO_2$	. . .	37.93	6280	2.00	38.07
$Al_2O_3$	. . .	32.04	3135	1.00	32.21
$K_2O$	. . .	30.82	3269	1.04	29.72
		99.99			100

Skład taki zwraca uwagę z tego względu, że glinokrzemian powstał w środowisku bardzo alkalicznem, a więc można byłoby oczekiwać jakiegoś związku  $mSiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot K_2O$ , gdzie  $m < 2$ , lub  $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot nK_2O$ , gdzie  $n > 1$ .

<sup>1)</sup> „Chemik Polski“ 1906. № 32.



3) Mieszanina potażu, glinki, krzemionki i siarczanu potasowego w stosunkach cząsteczkowych  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 20K_2SO_4$  topiła się w piecu Perrota 36 godzin. Stop twardy, zbity, ładnej białej barwy o lekkim różowawym odcieniu, rozpuszczał się zwolna w wodzie, dając bardzo słaby zapach siarkowodoru i słabą reakcję alkaliczną. (Inne doświadczenia z  $K_2SO_4$  dostarczały stopów kolorowych, redukowanych w stopniu rozmaitym, zawierały one nieraz bardzo duże ilości siarczku alkalicznego). Proszek glino-krzemianu osiadał i płukał się dość łatwo. Wyplukany, odsączo-ny, wysuszony i przesiany pozostawiał niewiele spieczonych grudek; barwa jego śnieżno-biała, do suchego szkła nie przywierał. Pod mikroskopem bardzo niepozorny: liczne ziarenka są skupienia-  
mi osobników jaknajdrobniejszych, pomiędzy nimi dużo źle ufor-  
mowanych pryzmatów i ziarenek formy nieregularnej. Pryzmaty  
wielkości różnej: czasami lecz bardzo rzadko można napotkać do-  
chodzące do 0.03 mm długości i 0.01 mm szerokości, ogół ich jednak  
zaledwie widoczny dopiero przez obiektywę Hartnacka № 9. Pryz-  
maciki mają subtelne kreskowanie podłużne. Końce ich tępe, pro-  
stokątne, czasami oprócz podstawy na krawędziach końcowych  
widoczne bardzo drobne stępienia. Znikanie światła proste, oś po-  
dłużna jest kierunkiem większej sprężystości. Ziarenka izotropowe;  
rzadko dało się widzieć pomiędzy nimi płytki niejako formy kwa-  
dratowej, a więc być może ciało to krystalizuje się w układzie te-  
tragonalnym, lecz trudno wyrazić się kategorycznie w tym wzglę-  
dzie wobec bardzo drobnych wymiarów tych płytek bazopina-  
koidalnych, ile że przeważnie są one obtopione, po rogach zaokrą-  
glone.

Już z oględzin mikroskopowych można byłoby przypuszczać  
identyczności produktu (3) i (2). Analiza chemiczna rzeczywiście  
wykazała w nim te same stosunki cząsteczkowe:

3) $SiO_2$ . . .	38.41	6360	2.00	38.07
$Al_2O_3$ . . .	32.50	3180	1.00	32.21
$K_2O$ . . .	29.08	3084	0.97	29.72
	99.99			100

4) Mieszanina potażu, kaolinu i chlorku potasowego w sto-  
sunku  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 40KCl$  przebywała w płomieniu palnika  
Teclu trzy tygodnie. W ciągu tego czasu siła płomienia modyfi-  
kowana była w sposób najrozmaitszy a zarazem wyjmowane były



z tygła drutem platynowym próby do oględzin mikroskopowych, w celu znalezienia warunków sprzyjających pomyślnej krystalizacji. Jednakże warunki te znalezione nie były. Od czasu do czasu do tygła dolewać należało roztopionego KCl, na miejsce ulatniającego się topnika. Uwolniony ze stopu glinokrzemian był w postaci proszku jaknajdrobniejszego. W stanie zupełnej nawet suchości zbiega się w pulchne bryłki, przez sita przechodzi trudno, do suchego szkła przywiera. Pod mikroskopem widać, że proszek ten składa się całkowicie z przymacików, bardzo rzadko dochodzących do 0.005 mm długości. Przymaciki te oblepione są bardzo drobnymi ziarenkami. Dość często warstwa tych ziarenek jest o tyle cienka, że przyzmat niemi oblepiony prześwieca. Widać wtedy proste znikanie światła i można stwierdzić, że dłuższa oś jest kierunkiem mniejszej sprężystości. A więc będący w mowie glinokrzemian (4) nie jest w tym względzie identyczny z glinokrzemianami (2) i (3).

Glinokrzemian (4) rozkłada się w kwasie solnym dość łatwo pozostawiając około 1% mętów nierozkładnych. Pomimo różnienia się w pozorze i własnościach optycznych od glinokrzemianów (2) i (3), skład jego wyraża się tym samym wzorem  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ :

4) $SiO_2$ .	37.66	6235	1.99	38.07
$Al_2O_3$ .	31.91	3122	1.00	32.21
$K_2O$ .	30.52	3336	1.03	29.72
	<u>100.09</u>			<u>100</u>

5) Produkt przyzmatyczny, dwójłomny, otrzymany przez topienie kaolinu z chromianem potasowym w temperaturze niższej. Produkty tych doświadczeń składały się z 12.32 — 12.54% kryształków  $Cr_2O_3$  i 87.68 — 87.46% glinokrzemianu przyzmatycznego. Glinokrzemian w doświadczeniach tych otrzymuje się w postaci bardzo niedogodnej do badania. Przeważnie są to przyzmaty tak drobne, że ledwo je widać przez najsilniejsze obiektywy. Oprócz tych osobników bardzo drobnych proszek zawiera skupienia ich a oprócz tego tu i owdzie zdarzają się w nim przymaciki nieco większe, lecz tak oblepione drobnymi, że ani ich kształt, ani własności optyczne oczom nie są dostępne. Czasami tylko, lecz bardzo rzadko, w próbkach mikroskopowych zdarza się znaleźć przyzmacik słabiej powleczony mętną powłoką drobnych ziarenek; wtedy widać, że przyzmaciki gaszą światło prosto i że dłuższa oś ich jest kierunkiem mniejszej sprężystości.



W tem więc ciało to różni się od związku (2) i (3), a podobne jest do glinokrzemianu (4).

Glinokrzemian (5) ma skład  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , t. j. taki sam, jak (2), (3) i (4).

5) $SiO_2$ . . .	38.00	6291	1.98	38.07
$Al_2O_3$ . . .	32.36	3166	1.00	32.21
$K_2O$ . . .	29.55	3133	0.99	29.72
CaO } . . .	ślady			100
MgO }				
	<hr/>			
	99.91			

W kwasach rozcieńczonych glinokrzemian (5) rozkłada się łatwo. Płytki i łuszczyki nierozkładnego w kwasach krystalicznego tlenku chromowego pozostają w postaci pięknie zielonego osadu jedwabiście połyskującego, a glinokrzemian daje w kwasach przezroczysty i bezbarwny roztwór, zastygający po odparowaniu w galarete.

Wykrywszy w produkcie tym wapno i magnezję, których nie wprowadzałem do stopu umyślnie, poddałem staranniejszemu badaniu odczynniki, używane do syntezy i analizy ciał w niniejszem opisywanych; okazało się, że chromian potasowy, chociaż kupiony jako „purissimum pro analysi“, zawierał wcale nie drobne ilości tych zasad.

W doświadczeniach powyżej opisanych przedewszystkiem zwraca uwagę ta okoliczność, że glinokrzemian  $K_2Al_2Si_2O_8$  krystalizuje się z trudnością, o ile stop nie zawiera nadmiaru węglanu lub tlenku alkalicznego.

Prócz tego zanotować należy, że jedna modyfikacya glinokrzemianu  $K_2Al_2Si_2O_8$  powstaje w stopach alkaliczniejszych, mianowicie w stopach, zawierających nadmiar węglanu potasowego, albo w tych, których topnik łatwo się redukuje i rozkłada, jak mianowicie siarczan potasowy. Drugą modyfikacyę widzimy w stopach mniej alkalicznych. W pewnych zaś stopach z siarczanem potasu widzimy obiedwie te modyfikacye.

Wobec tego, że w stopach z chromianem potasowym w temperaturach niższych tworzy się glinokrzemian  $K_2Al_2Si_2O_8$ , a w wyższych  $K_2Al_2SiO_6$ , następuje kwestya: jaki stosunek  $K_2O : Al_2O_3$  jest kresem tworzenia się tych związków w danej temperaturze, oraz w jakiej temperaturze przestaje się tworzyć  $K_2Al_2Si_2O_8$ .



Kwestye te pozostawiam przyszłości. O ile chodzi o temperaturę, to nie mając możności korzystania z prądu elektrycznego, jestem zupełnie pozbawiony możności mierzenia jej w swych doświadczeniach. Co zaś do alkaliczności stopów, to nie oznaczałem jej, ponieważ dopiero po zanalizowaniu produktów opisanych i po rozejrzeniu się we własnościach optycznych bardzo wielkiej ilości próbek syntezowanych przezemnie glinokrzemianów  $K_2Al_2Si_2O_8$ , wyjaśniło się istnienie dwu powyżej opisanych modyfikacyj. Wyniki doświadczeń tego rodzaju w obecnym stanie tej sprawy są zupełnie jeszcze nieobliczalne, więc nie zachowywałem roztworów, otrzymywanych przez wyługowanie stopów. Dopiero zestawivszy opisane doświadczenia i ich wyniki spostrzegłem, że należy tu analizować i rozpuszczalne w wodzie części stopu. W najbliższej przyszłości powrócę do tego tematu w tym kierunku.

Obecnie zaś mam na względzie przeważnie zwrócenie uwagi na to, co następuje.

Glinokrzemian  $K_2Al_2Si_2O_8$  w doświadczeniach wyżej opisywanych otrzymuje się, jak widzieliśmy, w dwu modyfikacjach. Jedna, lepiej krystaliczna (związek № 2 i 3), zdaje się być tetragonalna, o ile daje się to widzieć na tak maleńkich kryształach. Druga modyfikacya, związek № 4 i 5, daleko gorzej krystaliczna, morfologicznie nie jest mi bliżej znana, ponieważ, jak się wyżej mówiło, kryształki jej są bardzo źle wykształcone i oblepione drobniotkami osobnikami. Modyfikacye te różnią się pomiędzy sobą tem, że dłuższa oś ich pryzmatów (oś *c*) w kryształach modyfikacyi pierwszej jest osią większej sprężystości optycznej, w drugiej zaś modyfikacyi kierunek ten jest kierunkiem mniejszej sprężystości. Twierdzenie, że są to dwie modyfikacye, a nie dwa rodzaje wykształcenia kryształów jednego i tego samego ciała opieram na tem, że modyfikacya № 2 i 3 jest daleko lepiej krystaliczna, niż № 4 i 5, a powtóre na tem, że w wielu doświadczeniach stopów z  $K_2SO_4$  otrzymałem je obiedwie jednocześnie. Trudno przypuszczać, aby w jednym i tym samym stopie kryształki jednego i tego samego ciała wyciągnięte w kierunku osi *c* były dobrze wykształcone i czyste, a w kierunku osi *a* koszlawe, źle wykształcone i pokryte masą drobniotkich kryształków. Daleko naturalniej widzieć tu dwie różne modyfikacye.

Glinokrzemian  $K_2Al_2Si_2O_8$  otrzymywany był syntetycznie dawno i wielokrotnie przez Lemberga i Thugutta na drodze



wodnej. Badacze ci zwykle nazywają go w swych dziełach „Kalinephelin“. Kryształy nefelinu potasowego Lemberga badał pod względem krystalograficznym A. Lagorio<sup>1)</sup>. Píše on co następuje: „Kryształy badane są doskonale wykształcone, chociaż bardzo małe (od 0.001 do 0.03 mm). Przedstawiają one heksagonalne cienkie płytki lub także pryzmaciki bezbarwne, przezroczyste, zupełnie czyste z rzadkimi inkluzjami; połysk szklisty, twardość około 6, ponieważ drapia jeszcze apatyt; ciężar właściwy 2.5. Bliższe badanie jednakże wykazuje, że kryształy te nie należą do układu heksagonalnego, a przedstawiają zrostki aragonitowe osobników rombów z symetrią heksagonalną i kątem 120°. Rzadko zdarzają się sześcioraki gwiazdkowe, które właśnie pobudziły mnie do bliższego zbadania ich symetrii. Rzekoma łupliwość, a właściwie zrastanie się płytek, jest równoległa do podstawy. Własności optyczne wskazują na symetrię rombowa. Dwójłomność wogóle słaba: na (001) równa się ona 0.002, prostopadle do płaszczyzny pryzmatu = 0.006. Na podstawie dostrzedz ją można tylko u osobników z rozwiniętymi pryzmatami. Dwudzielną jest oś *c*. Kąt osi optycznych nie poddawał się pomiarom, lecz jak się zdaje, jest niewielki. Wszystkie kryształy optycznie ujemne. Spółczynnik załamania zupełnie taki sam, jak u stałego balsamu kanadyjskiego“.

Te same własności morfologiczne posiada „néphéline potassique“ Duboina<sup>2)</sup>, otrzymany przez tego autora stapianiem  $K_2CO_3$ ,  $Al_2O_3$  i  $SiO_2$  w nadmiarze KF.

Oprócz tego Gorgeu<sup>3)</sup>, ogrzewając kaolin w dużym nadmiarze węgla potasowego do jasno-czerwonego żaru w ciągu 30 minut, otrzymał glinokrzemian, krystalizujący się w ośmiościanach układu regularnego o składzie, wyrażającym się przez wzór empiryczny  $K_2Al_2Si_2O_8$ .

A zatem glinokrzemian wzoru empirycznego  $K_2Al_2Si_2O_8$  znany nam jest w kilku modyfikacjach fizycznych:

- 1) Kaliofilit, minerał przyrodzony . . . . . heksagonalny
- 2) „Kalinephelin“ Lemberga i „néphéline potassique“ Duboina . . . . . rombówy,

1) A. E. Lagorio. Ob iskusstwiennych silikatach iz grupy sodalita i o kaliewom nefelinie. (Komunikowane na posiedzeniu Warszawskiego Towarzystwa Przyrodników przy Uniwersytecie dn. 4 listopada 1895).

2) Bull. Soc. fr. de Min. 1892, p. 193.

3) Ann. de chim. phys. S. VI, t. 10, 1887, 145—169.







cia śladów Ca w roztworze, ostatecznie traktowany był roztworem chlorku potasowego do zniknięcia reakcyi z odczynnikiem Neslera.

Tak oczyszczony proszek zawierał około 17% zielonych i 83% bezbarwnych kryształów. Proszek to zbyt drobny, aby mógł być skutecznie traktowany ciężkimi cieczami, co zresztą dla analizy byłoby nawet zbyt cenne, ponieważ pryzmaty zielone w kwasach są nierozkładne, a bezbarwne nawet na zimno już pod działaniem słabych kwasów przechodzą bardzo łatwo do roztworu.

Zielone pryzmaty mają skład  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ . Za wyjątkiem krytalograficznych ciała to ma wszystkie cechy spinelów. Opis jego podaję w ostatnim rozdziale niniejszego.

Druga część produktu — glinokrzemian w kryształkach przezroczystych, bezbarwnych. Kryształki te to pryzmaty prostokątne, płytki kwadratowe i ziarenka okrągławe o niewielkim spólczynniku załamania i słabej dwójłomności. Wydłużone prostokątne pryzmacyki długości około 0.035 mm, a szerokości około 0.02 mm, światło gaszą prosto. Dłuższa oś ich jest kierunkiem mniejszej sprężystości. W tym kierunku ściany ich pokryte są subtelnymi kreskami. Płytki kwadratowe są izotropowe, a więc, sądząc z tych danych, ciało, w mowie będące, nie różni się od modyfikacyi (2)  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

Glinokrzemian ten, łatwo rozkładny w kwasach, pod ich działaniem daje roztwór bezbarwny i przezroczysty, bez trudu dający się odsączyć od nierozkładnych igiełek  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ ; zgęszczony wydziela krzemionkę galaretowatą.

Skład tego glinokrzemianu następujący:

6) $\text{SiO}_2$ . .	34.89	5776	1.75	7	34.98	
$\text{Al}_2\text{O}_3$ . .	33.60	3287	1.00	4	33.82	
$\text{K}_2\text{O}$ . .	27.44	2909	} 3534	1.07	4	31.20
$\text{CaO}$ . .	3.52	625				
	99.45				100	

t. j. wyraża go wzór  $7\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{K}_2\text{O}$ .

Takie stosunki cząsteczkowe mamy w opisanych przezemnie związkach szeregu nefelinowo-sodalitowego:  $7\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{BaO}$ ,  $7\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SrO}$  i  $7\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{CrO}_4$ .

Doświadczenia, w których otrzymuje się dopiero co opisany krzemian,  $7\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{K}_2\text{O}$ , przebiegają czysto i gładko: stop wychodzi z tygla łatwo i tygiel pozostawia czysty, potraktowany



wodą w krótkim czasie uwalnia sypki, czysty, piękny proszek nie zawierający ani spieczonych grudek ani ubocznych produktów bezpostaciowych. Względna udatność doświadczeń wyraża się tylko w wielkości kryształów. Krzemian  $7\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{K}_2\text{O}$  krystalizuje się najlepiej ze wszystkich pryzmatycznych glinokrzemianów potasowych, w artykule niniejszym opisanych, ale nie może nawet być porównywany w tym względzie z produktami litowemi i wapniowemi, powstającemi w warunkach analogicznych.

7) Mieszanina 2.60 kaolinu, 1 g węglanu wapniowego, 1 g gipsu i 30 g chromianu potasowego prażyła się 12 godzin w piecu Perrot'a. Produkt bardzo drobny składa się podobnie jak (1) z glinokrzemianu i chromianu wapniowego. Obserwując go przez obiektywy immersyjne widzieć można, że glinokrzemian morfologicznie nie różni się od glinokrzemianu opisanego powyżej. Po oczyszczeniu podobnym jak (2), wykazał skład następujący:

7) $\text{SiO}_2$	. . . . .	32.80	5430	3.16	31.56
$\text{Al}_2\text{O}_3$	. . . . .	34.97	3422	2.00	35.60
$\text{K}_2\text{O}$	. . . . .	32.20	3415	1.98	32.84
CaO	. . . . .	ślady			
		99.97		100	

8) Mieszanina węglanu potasowego, glinki, krzemionki i chlorku potasowego w stosunku  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 40\text{KCl}$  topiła się w płomieniu palnika Teclu 17 dni. Doświadczenie to prowadzone było tak samo jak doświadczenie (4). Produkt w postaci proszku, dobrze się przesiewającego i do suchego szkła nie przywierającego, pod mikroskopem nie daje się odróżnić od drugiej modyfikacji  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , jednakże skład jego jest taki sam jak № 7 a mianowicie:  $2\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ :

8) $\text{SiO}_2$	. . . . .	31.80	5264	3.02	31.56
$\text{Al}_2\text{O}_3$	. . . . .	35.47	3470	2.00	35.60
$\text{K}_2\text{O}$	. . . . .	32.66	3463	1.99	32.84
		99.93		100	

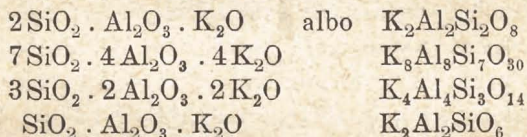
Glinokrzemian ten, potraktowany słabym kwasem solnym, rozkłada się dosyć łatwo, przyczem pozostawia dość dużo bo około 20% bezpostaciowych mętów nierozkładnych, składających się z krzemionki z nieznaczną domieszką glinki.

Jak widzimy zatem glinokrzemian  $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O}$  wykazuje niejako izodymorfie z dwiema odmianami glinokrzemianu

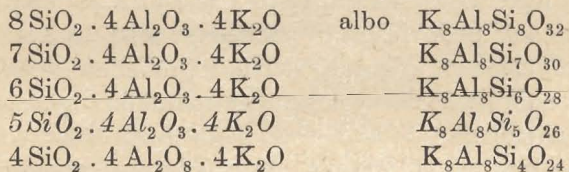


$K_2Al_2Si_2O_8$ , glinokrzemian zaś  $7SiO_2 \cdot 4Al_2O_3 \cdot 4K_2O$  izomorfizm z jedną z nich. To podobieństwo kryształów z jednej strony, różnorodność zaś składu z drugiej, pomimo tak podobnych warunków powstawania, każe przypuszczać, że glinokrzemiany zasadowe, w mowie będące, są to jakieś chwiejne ciała, najprawdopodobniej należące do t. zw. związków molekularnych. Ciemna to jeszcze dziedzina, w której każdy fakt jest cenny, ale w której przyszłość dopiero światła przysporzy.

Tak więc na drodze doświadczeń w rozdziale niniejszym opisanych otrzymują się następujące glinokrzemiany potasowe:



Jeżeli empiryczne te wzory przedstawimy tak, aby w każdym ilości  $K_2O$  i  $Al_2O_3$  była jednakowa, to otrzymamy szereg taki:



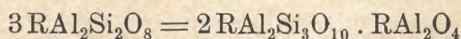
W szeregu tym każde ogniwo o jedną cząsteczkę  $SiO_2$  różni się od najbliższych; przyczem krzemian  $5SiO_2 \cdot 4Al_2O_3 \cdot 4K_2O$  stanowi lukę, nie został bowiem otrzymany. Usiłowania syntezy bezpośredniej spełzły na niczem, a otrzymanie pośrednie, jak widzimy z artykułu niniejszego w szeregu związków omawianych obecnie jest rzeczą przypadku, mamy tu bowiem do czynienia z reakcjami zupełnie jeszcze nie zbadanymi.

Uszeregowanie przed chwilą wskazane związków w mowie będących, niewątpliwie pociąga swoją ciągłością, jednak nie zapominać należy o tem, że wskazany szereg nie godzi się ani ze znanymi wzorami sztucznych glinokrzemianów, ani z szeregami glinokrzemianów przyrodzonych.

I dlatego też winniśmy raczej poszukiwać innego sposobu przedstawienia tych wzorów.

Jak wiemy, z badań Thugutta wynika, że dużej ilości glinokrzemianów, a nadewszystko glinokrzemianów grupy sodalitoowo-nefelinowej przypisać należy budowę następującą:



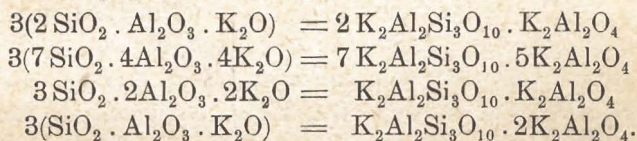


t. j. widzieć w nich związki rodnika natrolitowego i glinianowego.

Co dotyczy związków przezemnie opracowywanych, to nie byłem dotąd jeszcze w możności dokonać nad nimi doświadczeń odpowiednich, któreby dowiodły lub zaprzeczyły istnienia w nich tych rodników. Lecz hypotetycznie i tymczasowo pozwolę sobie na tem miejscu poczynić pewne przypuszczenia na analogiach oparte.

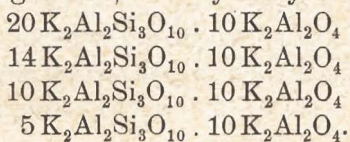
Związki:

$2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ ,  $7\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{K}_2\text{O}$  i  $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O}$  tworzą się w warunkach powstawania sodalitów; grupa  $7\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{RO}$  zdolna jest nawet dawać ciało sodalitowe jak dowodzi istnienie otrzymanego przezemnie chromianu  $7\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{CrO}_4$ , a z drugiej strony związki  $7\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{BaO}$  i  $7\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SrO}$  mają wszystkie cechy izomorfizmu z minerałem nefelinem. Oprócz tego uderzające jest zupełne podobieństwo morfologiczne kryształów  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ ,  $7\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{K}_2\text{O}$  i  $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O}$ . A więc na zasadzie ich podobieństwa pomiędzy sobą, a zarazem blizkiego pokrewieństwa z grupą sodalitu i nefelinu możemy przypuszczać w nich istnienie tych samych rodników i przedstawić ich wzory jak następuje:



Takie wypisanie wzorów, jak widzimy, wprowadza pewną prostotę i jednostajność w pojmowaniu tych ciał. Co dotyczy ostatniego związku, to jego łatwość krystalizacyi, jego kształt oktaedryczny, jego wysoka temperatura w której się tworzy, stawia go rzekomo w odmiennem oświetleniu od pozostałych. Jednakże pamiętać należy, że glinokrzemian analogiczny  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  tworzy związek sodalitowego charakteru  $3(\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}) \cdot 2\text{CaCl}_2$  podobnie jak to czynią grupy  $\text{RAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  i  $7\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{RO}$ .

Jeżeli wzory wypisane ostatnio sprowadzimy do jednego spółczynnika grupy glinianu, to otrzymamy co następuje:





Tak przedstawiony szereg o tyle jest jednostajniejszy, że nie wymaga nieznanego ogniwa  $5\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{K}_2\text{O}$ , lecz znów zamiast ogniwa  $9\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{K}_2\text{O}$ , czyli  $15\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 10\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$  posiada ogniwo  $7\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{K}_2\text{O}$  czyli  $14\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 10\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ . Doświadczenia powyżej opisane dowodzą, że błędu niema, gdyż na tylu różnych przykładach stwierdzono stosunek  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1,75 : 1$  co wymaga wzoru  $7\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{RO}$ , a nie  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2,25 : 1$  wymagane przez  $9\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{RO}$ . A więc i ten szereg, jaki ostatnio nakreśliłem, dowodzi, że są to tylko osobne, luźne, odległe od siebie ogniwa jakiegoś nam nieznanego szeregu. Szereg Iyszczukowy Thugutta<sup>1)</sup>, szereg nefelinowy Morozowicza<sup>2)</sup>, dowodzą jak liczne i zawiłe mamy tu związki.

## 6. Żelaziczworokrzemian sodowy i chromikrzemiany.

Kaolin, lub mieszaniny krzemionki, glinki i jakiegokolwiek tlenku jedno- lub dwuwartościowego metalu, ogrzewane z dużym nadmiarem soli alkalicznych i alkaliczno-ziemnych do lub poza punkt topliwości tych soli wogóle dają w rezultacie glinokrzemiany. Zależnie od warunków doświadczenia otrzymują się związki bezpostaciowe lub krystaliczne takiego samego składu jak mieszanina pierwotna lub innego; zawsze jednak w tych doświadczeniach można oczekiwać glinokrzemianu, w którym stosunek  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  nie będzie większy od 2 : 1. Tak się przedstawia ta sprawa bez różnicy, czy weźmiemy bezwodnik krzemowy i bezwodną glinkę, wodziany ich lub kaolin. Zazwyczaj tylko w doświadczeniach z kaolinem reakcja przebiega prędzej i czystiej, a glinokrzemian otrzymuje się w lepszych kryształach.

Mieszaniny  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{RO}$  zachowują się zupełnie odmiennie. W warunkach otrzymania odpowiedniego glinokrzemianu mieszaniny z  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  przeważnie dają związki spinelowe; a przytem o ile produkty glinowe otrzymują się wogóle w stanie znacznej

1) N. J. f. M. IX B. B. 1894—1895. Str. 567.

2) Akad. Krak. 1907. XLVII S. B. Rozprawy.



czystości, tu przeważnie otrzymujemy złożone zaśmieczone mieszaniny, z których prawie niemożliwe jest wydzielenie jakiegokolwiek czystego ciała.

Analogicznie do opisywanych przezemnie doświadczeń nad glinokrzemianami, poczyniłem bardzo wiele różnorodnych eksperymentów nad mieszaninami krzemionki i tlenku żelazowego i w jednym tylko przypadku otrzymałem krystaliczny żelazikrzemian sodowy, przyczem zupełnie inny niż glinokrzemian w tych warunkach powstający.

Gdy mieszaninę  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$  stopimy z dużym nadmiarem  $\text{NaCl}$ , to jak wiadomo, otrzymamy chlorek sodalitu glinowosodowego; tworzy się grupa  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , która posiada dążność przyłączania soli w stopie lub w roztworze się znajdującej i krystalizowania się w postaci podwójnego związku sodalitowego w układzie regularnym. Reakcyja ta przebiega zupełnie czysto w jednym kierunku, żadnych produktów oprócz sodalitu nie dając.

Jeżeli zaś zamiast  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$  weźmiemy do takiego doświadczenia mieszaninę  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ , to nie otrzymamy chlorku sodalitu żelazowosodowego, lecz żelazikrzemian  $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ .

Trzy gramy mieszaniny  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ , przygotowanej z wodzianu krzemowego, wodzianu żelazowego i sody zmieszałem z 30 gramami chlorku sodowego i ogrzewałem przez 96 godzin w żarze ciemno-wiśniowym, tak, że chlorek sodowy na powierzchni stopu w ciągu całego doświadczenia tworzył gęstą na pół stałą skorupę. Takie warunki temperatury stosowane były z tej przyczyny, że jeżeli wziąłem temperaturę nieco wyższą, to cała ilość wziętego do doświadczenia wodzianu żelazowego przeistaczała się na hematyt i rozumie się wycofana już była z reakcyi.

Drugi warunek udatnego przebiegu tego doświadczenia, to jaknajstaranniejsze roztarcie materiału do doświadczenia użytego. Mieszanina  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{NaCl}$  długo rozcierana w dużym moździerzku porcelanowym potem małemi porcyami musi być jaknajdokładniej jeszcze ucierana w moździerzku agatowym dotąd, dopóki nie stanie się zupełnie jednostajna. Jeżeli można w niej dojrzeć oddzielne brunatne i białe grudeczki, to napewno po stopieniu otrzymamy z niej brzydką mieszaninę produktów nieokreślonych, nie dających się rozdzielić.

Proszek, przygotowany na sposób dopiero co wskazany, prze-



bywał w ciągu 96 godzin w słabym płomieniu dużego palnika Tolu, poczem dał stop, łatwo wychodzący z tygla platynowego; składał się on z wyraźnie odcinających się dwu części. Górna część stopu, różowa, zawierała w masie NaCl jednostajnie rozproszone kryształki hematytu. Dolna—żółtawo-oliwkowa — po rozpuszczeniu NaCl w zimnej wodzie, przedstawiała bryłkę porowatą spieczoną. Bryłka ta, rozbita w moździerz, pod mikroskopem wykazała, że składały się na nią żółte pryzmaty, żółte obtopione kuleczki, płytki hematytu i czarne nieprzezroczyste ziarenka. Mieszanie tę roztarłem na proszek średnicy około 0.1 milimetra. Pławieniem i przesiewaniem uwolniłem ciało pryzmatyczne od hematytu i od kuleczek obtopionych. Od czarnych zaś ziarenek oczyściłem je magnezem i kwasem solnym, gdyż żółte pryzmaty są bardzo słabo magnetyczne i opierają się działaniu nawet wrzących skoncentrowanych kwasów, gdy przeciwnie czarne zagadkowe ziarenka w kwasach się rozkładają łatwo i mocno przylegają do namagnesowanej stali. Czarne ciała było zbyt mało, aby mogło ono być poddane analizie chemicznej.

Tak oczyszczony produkt pryzmatyczny makroskopowo miał pozór pięknie krystalicznego połyskującego proszku żółto-oliwkowego koloru. Pod mikroskopem widać, że są to cienkie pryzmaty, które po pierwszym tłuczeniu w moździerz dochodziły do 0.8 milim. długości i 0.1 milimetra szerokości. Ponieważ, jak wyżej nadmieniałem, aby te pryzmaty obejrzeć pod mikroskopem, musiałem stop potłuc, więc kryształy zostały połamane, i niestety nie udało mi się widzieć ich zakończeń. Pryzmaty silnie dwójłomne, gaszą światło prosto, łupliwości w nich nie widać, pleochroizm zaledwie widoczny i tylko w kryształach najgrubszych.

Rozłożywszy kryształy te stopionym bezwodnikiem borowym i usunąwszy odczynnik ten roztworem chlorowodoru w alkoholu metylowym, znalazłem w nim stosunek krzemionki, tlenku żelazowego i sodowego, jak następuje:

	1	2	3	4
SiO <sub>2</sub> . . . .	52.08	8622	4	52.10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	34.43	2152	1	34.51
Na <sub>2</sub> O . . . .	13.40	2157	1	13.39
	<u>99.91</u>			<u>100</u>

1) analiza, 2) ilorazy cząsteczkowe, 3) stosunki cząsteczkowe, 4) skład procentowy, obliczony według wzoru Na<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>.



Podobnych doświadczeń dokonałem z tlenkiem chromowym. W tej seryi nastąpiły te same trudności oraz konieczność zachowania tych samych ostrożności, co w doświadczeniach z tlenkiem żelazowym. Również i tu tylko za pośrednictwem chlorku sodowego udało mi się otrzymać ciała, dające się zdeterminować. Jednak z tlenkiem chromowym doświadczenia były o tyle wdzięczniejsze, że otrzymałem większą rozmaitość produktów, przyczem produktów, będących związkami typów zupełnie nowych.

Podam tu trzy doświadczenia z szeregu bardzo licznych prób i topień<sup>1)</sup>.

1) 40 g mieszaniny krzemionki, tlenku chromowego, sody i chlorku sodowego w stosunku  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 40\text{NaCl}$  topiło się przez 72 godziny w tyglu platynowym w pełnym płomieniu dużego palnika Teclu. Po ostudzeniu i wyługowaniu NaCl otrzymałem bardzo drobny jednostajny proszek zielony, który składał się z mikroskopowej wielkości kryształków zielonych i ziarenek obtopionych. Kryształy najwyżej dochodzą do 0.04 mm długości i 0.01 szerokości, lecz są to wymiary wyjątkowe. Olbrzymia ich większość jest znacznie mniejszych wymiarów. Kryształy rombowe. Najczęściej są one kombinacją (110) (100) (010) (011), rzadziej (110) (100) (101) (111). Są one wydłużone w kierunku osi *c*, światło znika w nich prosto, posiadają silny plechroizm || *c* żółty, ⊥ *c* zielony. Oś *c* jest kierunkiem większej sprężystości. W kwasach nawet zgęszczonych i wrzących nierozkładne. Rozkłada je stopiony bezwodnik borowy lub soda.

Skład ich:  $6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$ .

	1	2	3a	3b	4
$\text{SiO}_2$ . . .	38.36	6351	2.99	6	38.41
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ . . .	48.42	3179	1.49	3	48.43
$\text{Na}_2\text{O}$ . . .	13.20	2125	1.00	2	13.16
	99.98				100

1) analiza; 2) ilorazy cząsteczkowe; 3) stosunki cząsteczkowe; 4) obliczone z  $6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$ .

Dokonywając doświadczeń w temperaturach niższych lub topiąc mieszaninę  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$  nie z NaCl a z innymi solami, otrzymywałem duże ilości krystalicznego izomorfowego z korudem i hematytem tlenku chromowego, albo też masy spieczone, czarne

<sup>1)</sup> „Chemik Polski“ 1906. № 31.



lub zielone, będące mieszaninami produktów bezpostaciowych ze zbitymi nieprzezroczystymi pod mikroskopem bryłkami.

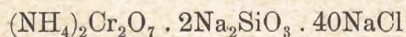
2) Czterdzieści gramów mieszaniny metakrzemianu sodowego, wodzianu chromowego i chlorku sodowego w stosunku  $4\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 80\text{NaCl}$  topiono w ciągu 48 godzin. Po wyługowaniu chlorku sodowego pozostał proszek brudno-zielony; mikroskop wykazuje, że składa się on z doskonałych kryształków igiełkowatych, pryzmatycznych, jasno-zielonych z odcieniem żółtawym i błękitnawo-zielonych ciał bezpostaciowych. Kryształki rozkładają się w kwasie fluorowodorowym, bryłki bezpostaciowe są nierozkładne w kwasach  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$ . Składają się one tylko z tlenku chromowego. Kryształki są chromikrzemianem. Starannym pławieniem w wodzie kryształki, cięższe od bezpostaciowego tlenku chromowego, można oczyścić zupełnie. Są one kombinacją rombową (100) (010) (011). Tworzą dwójaki krzyżowe zupełne lub niezupełne, tak, że osi  $c$  osobników pojedynczych przecinają się pod kątem  $72^\circ$ . Długość ich dochodzi do 0.5 mm, szerokość do 0.05 mm. Oś  $c$  jest kierunkiem mniejszej sprężystości optycznej. Pleochroizm niewidoczny.

Skład ich  $11\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Na}_2\text{O}$ :

$\text{SiO}_2$	. . .	51.98	8608	5.53	11	51.93
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	. . .	23.67	1555	1	2	23.79
$\text{Na}_2\text{O}$	. . .	24.21	3900	2.50	5	24.28
		<u>99.86</u>				<u>100</u>

Takie same kryształy, tylko znacznie więcej zanieczyszczone a znacznie gorzej wykryształizowane, otrzymywałem we wszystkich doświadczeniach topienia w nadmiarze chlorku sodowego mieszanin metakrzemianu sodowego i tlenku chromowego od  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  do  $4\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

3) Czterdzieści gramów mieszaniny dwuchromianu amonowego, metakrzemianu sodowego i chlorku sodowego w stosunku



ogrzewana była jaknajostrożniej stopniowo aż do całkowitego stopienia, poczem w ciemnowisniowym żarze pozostawała przez trzy godziny. Po rozpuszczeniu stopu w wodzie pozostał bardzo drobny proszek jasno-zielonej barwy, składający się z kryształków, widzialnych przez 7-mą objętywą Hartnacka nie różniących się ani geometrycznie, ani optycznie od trydymitu. W roztworze obfitość



chromianu sodowego. Osad zupełnie jednorodny i czysty, tlenek chromowy nie wydzielił się wcale. Skład kryształków do trydymitu podobnych, bardzo niezwykajny:  $95\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{O}$ :

$\text{SiO}_2$	. . . . .	92.21	15266	47.41	95	92.12
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	. . . . .	4.90	322	1.00	2	4.89
$\text{Na}_2\text{O}$	. . . . .	3.00	483	1.50	3	2.99
		<u>100.11</u>				<u>100</u>

Z doświadczeń, opisanych w rozdziale niniejszym wynika, że chromi- i żelazikrzemiany nie tworzą związków ani sodalitowych, ani nefelinowych w warunkach powstawania glinokrzemianów analogicznych, a następnie, że glino-, żelazi-, chromikrzemiany, syntezowane w jednakowych warunkach, różnią się pomiędzy sobą zasadniczo całym swoim charakterem chemicznym i krystalograficznym.

Doświadczenia z innymi solami sodowymi, jak również z solami potasowymi, litowymi, wapniowymi, strontowymi i barowymi, nie dawały ani żelazikrzemianów ani chromikrzemianów dających się oznaczyć i wydzielić, lecz tylko mieszaniny ciał bezpostaciowych i tlenku chromowego.

Stałym produktem doświadczeń z solami litowymi był ortokrzemian litowy  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  do oliwinu podobny w kształcie pięknego krystalicznego proszku, złożonego z kryształków rombów, bezbarwnych i przezroczystych, nierozpuszczalnych w wodzie, w kwasach rozkładnych.

Skład ich, jak następuje:

$\text{SiO}_2$	. . . . .	49.55	8203	1	50.12
$\text{Li}_2\text{O}$	. . . . .	50.00	16633	2.02	49.88
		<u>99.55</u>			<u>100</u>

## 7. Glinian litowy, chromin litowy, chromin wapniowy, żelazin wapniowy.

Doświadczenia, czynione nad związkami glinowemi stale przywodzą do otrzymania glinokrzemianu; w wyjątkowych tylko razach dają one produkt innego rodzaju. Gdy zaś chrom lub żelazo jest wprowadzone, dzieje się przeciwnie, t. j. do wyjątkowych doświadczeń należą dające chromikrzemian lub żelazi-



krzemian; pospolite zaś w tych razach są związki spinelowe z własności chemicznych, nie posiadające jednak fizycznych własności spinelów.

W rozdziale niniejszym podam opis pirogenetycznych związków:  $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  i  $2\text{CaO} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ , które otrzymałem zamiast oczekiwanych krzemianów.

W rozdziale trzecim opisałem otrzymane przezemnie ciało  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Li}_2\text{O}$ : litowy analogon gelenitu, nie izomorfowy z nim. Otrzymując go w stopie kaolinu z dużym nadmiarem chlorku litowego, przypuszczałem, że w stopie z innymi solami litowymi otrzymam go również, albo uda mi się otrzymać związek więcej jeszcze litu zawierający. W tym celu stapałem kaolin lub odpowiednie mieszaniny krzemionki i glinki z dużym nadmiarem soli litowych, między innymi siarczanu litowego. Te jednak doświadczenia albo dawały związek  $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , gdy topienie odbywało się krótko i w temperaturze niezbyt wysokiej, albo też prowadziły do otrzymania glinianu  $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4$  w topieniach długotrwałych i w temperaturze wysokiej; przejściowe ciała nie dawały się uchwycić.

Przytoczę na tem miejscu dwa doświadczenia:

Cztery gramy mieszaniny wodnej krzemionki, takiejże glinki i węglanu litowego w stosunku  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$  topiły się z czterdziestoma gramami bezwodnego siarczanu litowego przez 192 godziny w pełnym płomieniu dużego palnika Teclu w tyglu platynowym. Po ostudzeniu stop traktowany był zimną wodą aż do zupełnego usunięcia rozpuszczalnego topnika. Na sączku pozostał proszek śnieżnej białości, składający się z bardzo drobnych, mocno dwójłomnych, poobtapianych ziarenek. Skład tego produktu był następujący:

$\text{Al}_2\text{O}_3$	. . .	77.00	7534	1.00	77.27
$\text{Li}_2\text{O}$	. . .	22.47	7475	0.99	22.73
$\text{SiO}_2$	. . .	0.40			
$\text{SO}_3$	. . .	śląd			
Nierozkładne w HCl	. . .	0.20			
					100.07 <sup>1)</sup>

Glinian ten w wodzie się nie rozpuszcza, w ciepłym rozcieńczonym kwasie solnym rozkłada się z wolna.

<sup>1)</sup> „Chemik Polski“. 1906. № 45 i 46.



Trzy gramy mieszaniny  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$  z 30 g  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  przez 36 godzin topiło się w piecu Perrot'a. Proszek glinianu był znacznie grubszy niż podany powyżej, jednak ziarenka były również poobtapiane i zakrąglone. Skład produktu w mowie będącego:

$\text{Al}_2\text{O}_3$	. . .	75.75	7412	1.00	77.27
$\text{Li}_2\text{O}$	. . .	24.00	7984	1.07	22.73
		99.75			

Powtarzając te doświadczenia i kontrolując przebieg ich przez obserwacje mikroskopowe, nigdy nie udało mi się uchwycić momentu uformowania się kryształów przed ich obtopieniem, nieznana mi jest przeto ich symetria krystalograficzna. Nigdy jednak nie znalazłem w proszkach glinianu ziarenek izotropowych optycznie, a znów bardzo często dały się widzieć bryłki elipsoidalne z symetrycznym znikaniem światła. Można więc przypuszczać, że pirogenetyczny glinian litowy, na drodze powyżej wskazanej otrzymany, krystalizuje się w jednej z klas układu rombowego.

Godna uwagi jest okoliczność, że w stopach chlorku lub siarczany litowego z wodzianem glinowym, lub glinianem alkalicznym nigdy nie otrzymywałem krystalicznego związku  $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ , a także nie należy przemilczeć, że w bardzo wielu próbach syntezy chromikrzemianów litowych i żelazikrzemianów litowych zamiast krzemianu podwójnego tworzy się doskonale krystaliczny, w wodzie nierozpuszczalny ortokrzemian litowy; tutaj zaś cała krzemionka do roztworu przechodzi.

Analogon chromowy—chromin litowy  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ —posiada własności zupełnie odmienne, wszystkiemi bowiem cechami przypomina spinele: krystalizuje się w ośmiościanach regularnych optycznie izotropowych, opiera się jaknajzupełniej działaniu mocnych kwasów zarówno w niskiej jak w podniesionej temperaturze, rozkłada się zwolna w stopionym kwaśnym siarczanie alkalicznym, łatwiej jeszcze ulega działaniu stopionej sody.

Związek ten otrzymałem w nieudanem doświadczeniu, którego celem był pirogenetyczny chromian sodalitu glinowolitowego, przypuszczałem bowiem, że kaolin topiony z chromianem litowym albo da sodalit, jak to się ma z bromkiem litowym, albo też otrzyma się glinokrzemian bez chromianu, tak jak w siarczanie litowym. Tymczasem wszystkie stopy kaolinu z nadmiarem chromianu litowego dają po ostudzeniu masy zielonawo-czarne



po wierzchu, brunatne w środku, niezawierające wcale jakiegokolwiek krystalicznego krzemianu. Skorupa ich składa się z ciał bezpostaciowych, szarych, kłaczkowatych, obficie zmieszanych ze spieczonemi bryłkami tlenku chromowego, a brunatne jądro, oprócz tych ciał niepoddających się definicyi, zawiera znaczną ilość krystalicznego  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ , który daje się doskonale oczyścić przez pławienie i przesiewanie. Chromin, otrzymany w ten sposób, gołem okiem obserwowany przedstawia się w postaci pięknie błyszczącego ciemno-brunatnego proszku z brązowym odcieniem, a pod mikroskopem są to ośmiościany barwy oliwkowo-brunatnej w świetle przechodzącem. Stopiony z sodą, po traktowaniu kwasem solnym, chlorowodzianem hydroksyliaku i dwukrotnie amoniakiem, dał 83.55% tlenku chromowego, co pozwala wnioskować o składzie jego w sposób następujący:

	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	. . .	83.55	5485	1.00	83.52
z różnicy	$\text{Li}_2\text{O}$	. . .	16.45	5472	0.99	16.48
			100			100

Chromian litowy, topiony bez żadnych dodatków, rozkłada się w sposób następujący. Nasamprzód wydziela się zeń nieco tlenku chromowego, lecz nie w postaci zwykłych kryształów, będących połączeniem romboedru z dwuścianem podstawowym izomorfowych z korundem i hematytem, ale w kształcie igielkowatych słupów heksagonalnych. Kryształy te tak dalece są niepodobne do zwykłego  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , że przypuszczając w nich odmianę polimorfijną chrominu poddałem je rozbirowi chemicznemu. Rozbiór jednak wykazał, że oprócz  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nie zawierają one nic więcej: 0.175 g ciała stopione z sodą, traktowane kwasem solnym, chlorowodzianem hydroksyliaku i strącone dwukrotnie amoniakiem dało osad tlenku chromowego, ważący 0.175 g. Gdy dalej topić będziemy chromian litowy, stopniowo zjawia się  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ , przyczem kryształy jego obsiadają pryzmaty  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , a te znów ulegają coraz silniejszej korozji. Zachodzi tu więc łączenie się  $\text{Li}_2\text{O}$  z  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Dopiero dalej rozkład postępuje coraz szybciej i wydzielają się wielkie masy chrominu, który jednak nigdy nie jest tak pięknie krystaliczny jak w stopach, zawierających oprócz chromianu litowego jeszcze kaolin.

W pierwotnych stadyach swoich studyów systematycznych, kiedy sprawdzałem spostrzeżenia nad niemożnością zastąpienia



glinu w glinokrzemianach, oraz kiedy próbowałem syntezy glinokrzemianów wapniowych w stopie soli potasowych, między innymi dokonywałem topień kaolinu z dużym nadmiarem chromianu potasowego w obecności węgla wapniowego. Otrzymałem w takich stopach glinokrzemiany bezbarwne, przezroczyste, w rozcieńczonych kwasach rozkładne i zielony pryzmatyczny chromin wapniowy  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ . Igielkowate kryształy tego związku dochodziły długości 0.18 milimetra. Są one słabo przezroczyste, mocno pleochroityczne (*c* żółtawo-zielone, *a* niebiesko-zielone), gaszą światło prosto, oś *c* jest kierunkiem mniejszej sprężystości optycznej. Końce słupów są czasami tępe, czasami ostre; na końcach kryształów widać wtedy dwie tylko płaszczyzny piramidalne. Ponieważ długość *a* i cienie te kryształy leżą zawsze w jednej płaszczyźnie, symetria ich nie jest mi bliżej znana. Nierozkładność ich w kwasach, rozkładność w  $\text{KHSO}_4$  i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  czyni je podobnymi do spinelów.

Skład ich:

$\text{Cr}_2\text{O}_3$	. . . 73.40	4823	1.01	73.10
CaO	. . . 26.59	4748	1.00	26.90
	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>			<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>
	99.99			100

W wielu wreszcie próbach syntezy żelazikrzemianów na wyżej opisanej drodze zamiast krzemianu otrzymuje się proszek nadzwyczaj drobny, czarny, pod mikroskopem nieprzezroczysty, krzemionki nie zawierający. Makroskopowa barwa jego wpada w odcień fioletowy, połysk jego zlekka metaliczny. Najsilniejsze obiektywy mikroskopowe pozwalają dostrzedz w nim nieraz bardzo niedołącznie wykrystalizowane ośmiościany. Ciało to działaniu kwasów się opiera, rozkłada je stopiona soda. Skład tego ciała mógł być poznany tylko w jednym przypadku, gdy było ono dostatecznie czyste: w stopie mieszaniny  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$  z nadmiarem  $\text{CaCl}_2$ . Skład tego ciała da się wyrazić przez wzór.

$2\text{CaO} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ :				
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	. . . 87.60	5475	2.49	5 87.72
CaO	. . . 12.30	2196	1.00	2 12.28
	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>			<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>
	99.90			100

W wielu innych próbach syntezy żelazikrzemianów otrzymałem produkty z pozoru i nierozkładności w kwasach podobne do



Najgłówniejsze wyniki dają się streścić w tych kilku słowach:

1) Glinokrzemiany grupy sodalitu, nefelinu i pokrewnych tworzą się i krystalizują w środowisku alkalicznem.

2) Żelazi- i chromikrzemiany nie są izomorfijne z glinokrzemianami powstającymi w warunkach analogicznych.

3) Glinokrzemiany, żelazikrzemiany, chromikrzemiany są to związki zdolne do tworzenia typów bardzo wielorakich.

---

Wszystkie doświadczenia w celu otrzymania analogicznych berylokrzemianów, oraz glinotytanianów, chromitytanianów i żelazitytanianów jak dotąd dały rezultat ujemny, t. j. albo dostarczały mieszanin bezpostaciowych, albo ciał w stanie wyłączającym możliwość dokładnego badania.

Warszawa. Pracownia Mineralogiczna Uniwersytetu.  
Wrzesień 1908.

