

4. POTAS, K.

A. *Występowanie.* Związki potasu są równie rozpowszechnione w przyrodzie, jak związki sodu. Skorupa ziemska zawiera przeciętnie 2,33% sodu oraz 2,32% potasu w postaci soli, przeważnie w postaci glinokrzemianów, chlorków oraz siarczanów. Obfitsze złoża soli potasowych występują jednak w przyrodzie znacznie rzadziej, aniżeli złoża soli sodowych. Przyczyna tego jest następująca.

W skład pierwotnych skał wulkanicznych pochodzenia ogniwego wchodzi glinokrzemiany oraz wielokrzemiany sodu i potasu mniej więcej w tym samym stosunku procentowym. Podczas wietrzenia tych skał, wywołanego hydrolitycznym działaniem wody, a spotęgowanego obecnością dwutlenku węgla, zawarte w nich sole sodu i potasu zostają wypłukane wodą i wydzielają się pod postacią węglanów oraz chlorków, przenoszonych następnie wraz z opadami atmosferycznymi do strumieni i rzek, a z temi ostatnimi do mórz i oceanów, w których się gromadzą.

Ziemia rozdrobniona (gleba), a w szczególności jeden z zasadniczych jej składników: glina, adsorbuje jednak znacznie energiczniej sole potasu aniżeli sole sodu; wskutek tego opady atmosferyczne wypłukują znacznie łatwiej sole sodowe i gromadzą je w wodach. Sole potasowe natomiast, chociaż bardziej rozpuszczalne od sodowych, pozostają w glebie i są pobierane przez rośliny. Dlatego też woda morska zawiera mniej potasu.

Podczas odparowywania i wysychania mórz zamkniętych zawarte w tych wodach sole sodowe, jako trudniejrozpuszczalne, wykryształizują naprzód. Z biegiem czasu zostają one przykryte ochronnymi warstwami gliny, podczas gdy sole potasowe wydzielają się dopiero pod sam koniec procesu wysychania i wskutek tego z łatwością ulegają wypłukaniu i wylugowaniu przez opady atmosferyczne.

Z tych względów złożom soli kamiennej bardzo rzadko towarzyszą obfitsze złoża soli potasowych. Największe i najobfitsze złoża soli potasowych występują w Niemczech środkowych, na wschód, południe i zachód od gór Harzu. Dość obfite złoża soli potasowych, aczkolwiek na przestrzeni niezbyt wielkiej, odkryto w końcu ubiegłego stulecia w górnej Alzacji, w okolicy Milhuzy. Znane są ponadto od lat kilkadziesiąt

złoża soli potasowych w południowo-wschodniej Małopolsce, w okolicy Kałusza i Stebnika.

Wszystkie wyżej wymienione złoża soli potasowych, z wyjątkiem małopolskich, są tego samego pochodzenia. Powstały one, podobnie jak złoża soli kamiennej, skutkiem wyschnięcia olbrzymiego morza cechsztynowego, które w epoce permskiej pokrywało całą Europę wschodnią i zachodnią.

Całą prawie Europę środkową, a w szczególności Niemcy, zalegają olbrzymie pokłady czerwonego »spagowca«, składające się z piaskowców, glin i zlepieńców oraz leżące nad nimi warstwy »cechsztynu«, składającego się z gliniastych, cienko-warstwowych wapieni solonośnych, miąższości dochodzącej do 1000 metrów. Naogół leżą one jednak pod potężniejszymi jeszcze warstwami osadów jurajskich, kredowych oraz trzeciorzędowych, których miąższość dochodzi do 8000 metrów. Tylko w niektórych okolicach Harzu, w Alzacji, w okolicach Inowrocławia, wskutek sfałdowań skorupy ziemskiej, te solonośne warstwy cechsztynowe zostały wyparte ku powierzchni i częściowo obnażone. Dzięki tym procesom górotwórczym zostały udostępnione dla eksploatacji górniczej złoża soli morskich, w szczególności soli sodu, potasu, magnezu i wapnia, osadzone z mórz cechsztynowych.

Głównymi składnikami soli potasowych, występującymi w złożach solnych stassfurckich, alzackich oraz kałuskich, są następujące minerały: *sylwin*, KCl , krystalizuje podobnie jak sól kamienna w sześciannach układu regularnego, posiada smak słony, nieco gorzkawy; *karnalit* czyli sól podwójna o składzie $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ występuje w kryształach rombów o smaku gorzkim, rozpylających się w wilgotnem powietrzu; *kainit*, sól podwójna o składzie $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, krystalizuje w postaciach układu jednoskośnego; wreszcie *polihalit*, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$, tworzący kryształy układu rombowego. Tym solom potasowym towarzyszą nadto stale sole sodu, magnezu i wapnia, w szczególności *sól kamienna*, $NaCl$, *glauberyty*, $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$, *biskopit*, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, *kizeryt*, $MgSO_4 \cdot H_2O$, *sól gorzka*, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, *tachydryt*, $CaCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O$ oraz *anhydryt*, $CaSO_4$.

Wiemy już, że organizmy roślinne również gromadzą sole potasowe. Do siódmego dziesiątka ubiegłego stulecia, to jest do czasu odkrycia stassfurckich złóż soli potasowych, główne

źródło potażu, czyli węglanu potasu K_2CO_3 , stosowanego już od XV wieku do wyrobu miękkich mydeł, stanowiły popioły roślinne. Stąd też pochodzi nazwa pierwiastka »potas«: od niemieckiego wyrazu »Pott-Asche«, czyli popiołu garnkowego. W wiekach średnich głównymi dostarczycielami popiołu były ziemie polskie, kraje nadbałtyckie i ziemie rosyjskie. W wieku XVI i w początkach XVII-go wieku magnaci polscy wyniszczyli lasy podkarpackie, spalając je na popiół, który spławiano Wisłą do Gdańska.

B. Własności i otrzymywanie potasu. Potas jest to metal miękki jak воск, posiada kolor srebrzysto-biały i silny połysk. Gęstość jego $d_{20} = 0,862$. Jest on przeto nieco lżejszy od sodu. Topi się w temperaturze $62,5^\circ$, a wrze w 757° . Para jego w temperaturach niezbyt wysokich jest zielona, w temperaturze zaś czerwonego żaru—fioletowa. Z pomiarów gęstości pary wynika, że cząsteczki potasu są jednoatomowe.

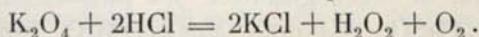
W powietrzu, zwłaszcza wilgotnem, potas bardzo szybko utlenia się i pokrywa warstwą tlenku K_2O , albo wodorotlenku KOH. Z wodą reaguje on znacznie energiczniej, aniżeli sól. Z wolnym wodorem łączy się energicznie już w temperaturze 300° , tworząc krystaliczny wodorek KH.

Potas jest środkiem silnie odtleniającym. Działa on silniej od sodu, lecz znacznie słabiej niż magnez i glin.

TABLICA 26.
Ciepło powstawania tlenków.

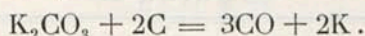
K_2O — 98,2 Kal.	MgO — 143,4 Kal.
Na_2O — 89,9 „	Al_2O_3 — 131,0 „
CaO — 145,0 „	

W podwyższonej temperaturze spala się on bardzo energicznie w powietrzu i tworzy czterotlenek K_2O_4 , który pod działaniem kwasów rozkłada się w sposób następujący:



⊗ Dawniej otrzymywano *wolny potas* przez ogrzewanie t. zw. »winnego kamienia« w żelaznych retortach do temperatury jasnego żaru. Winny kamień, będący kwaśną solą potasową kwasu winnego o składzie $KHC_4H_4O_6$, ulega początkowo rozkładowi na węglan potasu i drobny węgiel, zmieszany bardzo

ściśle z węglanem potasu. W wyższej temperaturze węglan potasu ulega redukcji, tworząc potas, który destyluje i skrapla się pod warstwą nafty:



W reakcji tej jednak część potasu łączy się z tlenkiem węgla, tworząc wybuchowy związek $\text{C}_6(\text{OK})_6$. Wskutek tego otrzymywany tą drogą potas posiada też własności wybuchowe. ☒

Obecnie otrzymuje się potas przeważnie przez elektrolizę stopionego wodorotlenku KOH (podobnie jak sól) lub cjanku potasu, KCN. Produkcja potasu jest jednak niewielka i posiada podrzędne znaczenie w porównaniu z produkcją metalicznego sodu.

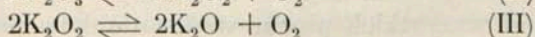
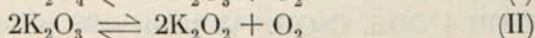
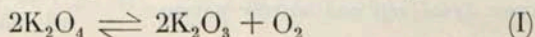
C. Stopy i amalgamaty potasu. Potas nader energicznie reaguje z rtęcią, rozpuszcza się w niej i tworzy amalgamaty. Tylko jednak te amalgamaty, które zawierają mniej niż 3% potasu, są ciekłe w zwykłej temperaturze, inne zaś są stałe.

Potas i sól rozpuszczają się wzajemnie i tworzą również stopy ciekłe w zwykłej temperaturze. Temperatura eutektyczna tych stopów wynosi na podstawie badań Kurnakowa i Puszyńska -12° .

☒ *D. Tlenki potasu.* Potas tworzy z tlenem 4 związki o składzie: K_2O_4 , K_2O_3 , K_2O_2 i K_2O . Pierwsze 3 posiadają charakter nadtlenuków, gdyż wydzielają z wodą nadtlenek wodoru, względnie tlen, jako produkt rozkładu tego ostatniego ☒

☒ Jak powiedzieliśmy wyżej, podczas spalania potasu powstaje *czterotlenek*, K_2O_4 , podczas kiedy przez spalanie litu i sodu otrzymuje się dwutlenki: Li_2O_2 i Na_2O_2 . Różnica w zachowaniu się tych potasowców pochodzi stąd, że czterotlenki litu i sodu są niestrawne już w temperaturze spalania się tych metali, pod czas kiedy czterotlenek *potasu* (podobnie jak czterotlenki rubidu i cezu) rozkłada się dopiero w temperaturze znacznie wyższej od tej, jaka otrzymuje się podczas jego spalania. ☒

☒ Prężności dysocjacji czterotlenku potasu zbadane zostały przez M. Blumenthala, który dowiódł, że rozkład tego związku odbywa się stopniowo przez nadtlenuki pośrednie:



Prężności dysocjacji tych nadtlenuków w różnych temperaturach są następujące: ☒

☒

TABLICA 27.

Prężności dysocjacji K_2O_4

$t =$	198	461	496	589°C
$p_d =$	30	323	388	550 mm Hg

Prężności dysocjacji K_2O_3

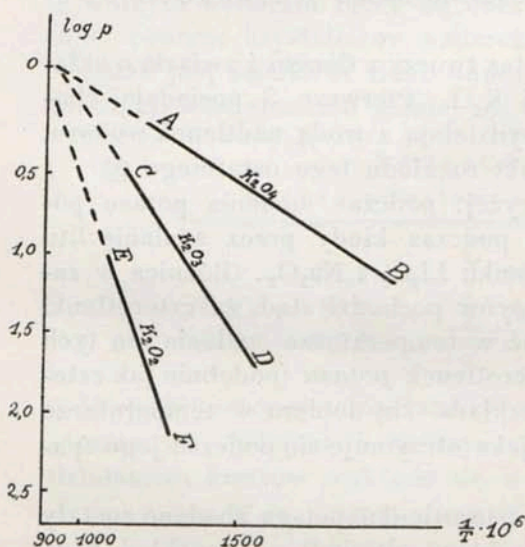
$t =$	480	558,5	630,5	629°C
$p_d =$	23	168	318	346 mm Hg

Prężności dysocjacji K_2O_2

$t =$	513,5	546,5	608,5°C	
$p_d =$	2	23	50 mm Hg	☒

☒ Na rys. 28 przedstawione są (schematycznie) krzywe dysocjacji wszystkich trzech nadtlenuków: krzywa AB przedstawia zależność prężności dysocjacji K_2O_4 od temperatury, krzywa CD

tę samą zależność dla nadtlenuku K_2O_3 , krzywa zaś EF dla K_2O_2 . ☒



Rys. 28.

Krzywe dysocjacji nadtlenuków potasu.

E. Wodorotlenek potasu, KOH. Związek ten, będący białą masą krystaliczną o gęstości $d = 2,044$, chciwie łączy się z wodą i tworzy trzy wodziany: $KOH \cdot H_2O$, $KOH \cdot 2H_2O$ oraz $KOH \cdot 4H_2O$. Warunki występowania tych wodzianów ilustruje rysunek 29. Wodorotlenek potasu jest zasadą silniejszą od wodorotlenku sodu, natomiast słabszą nieco od wodorotlenków rubidu

du, $RbOH$ i cezu, $CsOH$. W tablicy 28 podajemy stopnie dysocjacji wszystkich pięciu wodorotlenków potasowców w róż-

nych rozcieńczeniach na podstawie pomiarów przewodnictwa elektrycznego, wykonanych przez Calvert'a.

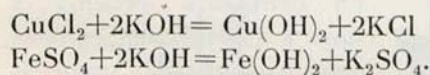
⊗

TABLICA 28.

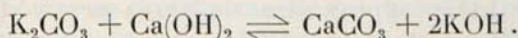
Stopnie dysocjacji wodorotlenków potasowców
w temperaturze 25°.

Rozcieńczenie V w litrach	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
4	0,80	0,84	0,85	0,88	0,88
8	0,84	0,88	0,89	0,88	0,89
16	0,87	0,90	0,90	0,91	0,92
32	0,89	0,92	0,81	0,92	0,93 ⊗

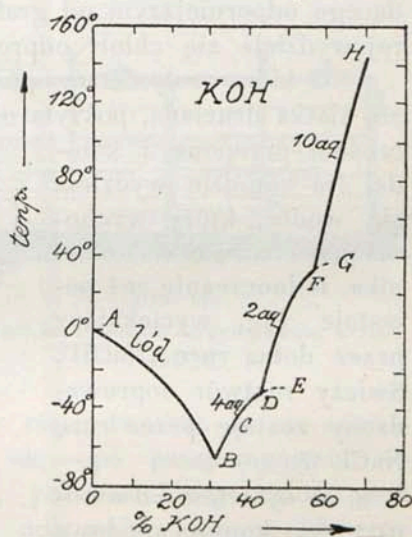
Z silnymi kwasami łączy się on tak gwałtownie, że wskutek wkraplania stężonego kwasu siarkowego do sproszkowanego wodorotlenku potasowego powstaje wybuch. Z wodnych roztworów soli wielu metali ciężkich wodorotlenek potasu wypiera związane z kwasem zasady i wydziela je w stanie wolnym, np.:



Jako jedna z najsilniejszych zasad, wodorotlenek potasu znalazł szerokie zastosowanie w przemyśle i wyrabiany jest fabrycznie na wielką skalę. W samych Niemczech otrzymano w r. 1904 przeszło 35 000 tonn wodorotlenku potasu. Dawniej otrzymywano go przez działanie wapnem gaszonym na stężone roztwory potażu:



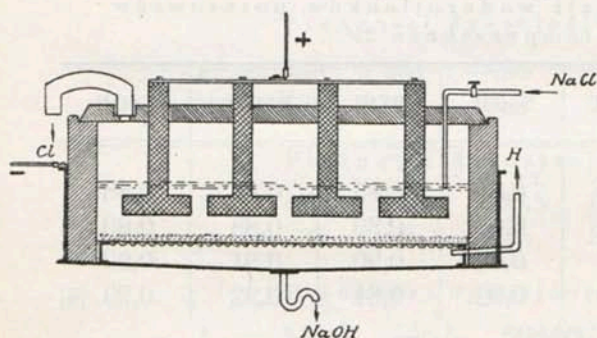
Obecnie otrzymuje się go technicznie przez elektrolizę wodnych roztworów chlorku potasu, podobnie jak wodorotle-



Rys. 29.

Wykres równowag w układach,
złożonych z KOH i H₂O.

nek sodu — przez elektrolizę chlorku sodu (str. 69). Znaczną trudność fabrykacji stanowi dokładny rozdział obu produktów elektrolizy. W tym celu stosuje się trzy różne metody elektrolizy: 1^o system przeponowy, 2^o system dzwonowy oraz 3^o system



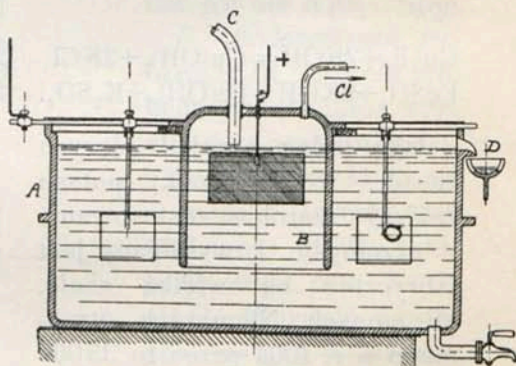
Rys. 30.

»Przeponowy« sposób otrzymywania NaOH i Cl_2

dającego odporniejszym od grafitu na działanie chloru), na której wydzielą się chlor, odprowadzany zapomocą rury *Cl*. ☒

☒ O kilka centymetrów powyżej dna tej komory znajduje się siatka druciana, pokryta masą azbestową, która jest jednocześnie przeponą i katodą. Na katodzie wydzielą się wodór, który wychodzi przez rurę *H* do zbiornika. Jednocześnie zaś powstaje ług, wyciekający przez dolną rurę (NaOH). Świeży roztwór doprowadzony zostaje przez rurę NaCl. ☒

☒ W systemie »dzwonowym« komorą anodową jest dzwon gliniany *B*, zawieszony w wannie *A* (rys. 31). Pod dzwonem wydzielą się chlor, który odprowadza się przez przewód *Cl*, w



Rys. 31.

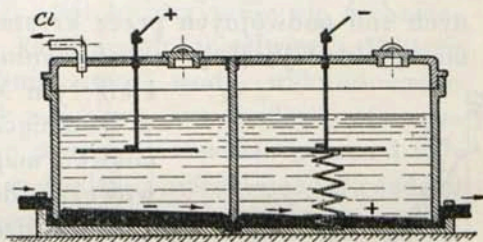
»Dzwonowy« sposób otrzymywania NaOH i Cl_2 .

nie zaś na żelaznych elektrodach wydzielą się wodór i powstaje ług. Proces prowadzi się w tym wypadku nieprzerwanie, w miarę nagromadzenia bowiem wodorotlenku usuwa się go

ciągle poprzez dolny kran, podczas kiedy jednocześnie z góry dolewa się ciągle świeżego roztworu soli. ☒

☒ W obu tych metodach nie otrzymuje się jednak w ługu katodowym czystego roztworu wodorotlenku, lecz mieszaninę wodorotlenku potasu z nierozłożoną solą. Mieszaninę tę rozdziela się przez odpowiednie zagęszczenie roztworu w aparatach próżniowych. Ponieważ wodorotlenki potasu i sodu są znacznie bardziej rozpuszczalne niż odpowiednie chlorki, więc z roztworu, odpowiednio stężonego, chlorek wydziela się w stanie krystalicznym. Po usunięciu chlorku potasu, pozostały roztwór wyparowuje się do sucha w kotłach srebrnych i otrzymuje się stopiony wodorotlenek, który odlewa się w pałeczki. Otrzymany temi metodami produkt zawiera zawsze domieszki soli. ☒

☒ Trzeci sposób, zwany »rtęciowym«, daje możliwość otrzymywania zupełnie czystego produktu. Obie komory, anodowa i katodowa rozdzielone są, jak to pokazuje rys. 32, przegrodą, nie sięgającą do dna naczynia. Na dnie naczynia znajduje się warstwa rtęci, która powolnie zostaje przepompowywana z komory anodowej do komory katodowej i zpowrotem. W komorze anodowej wydziela się chlor na anodzie, na rtęciowej katodzie zaś wydziela się metal alkaliczny (sód lub



Rys. 32.

»Rtęciowy« sposób otrzymywania KOH i chloru.

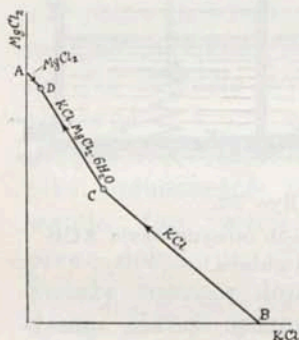
potas), który rozpuszcza się w rtęci, tworząc z nią »amalgamat«. Amalgamat ten staje się — po przepompowaniu — w komorze katodowej anodą, podczas kiedy katodą jest elektroda żelazna (—). Proces, odbywający się w komorze katodowej, polega na tym, że metal alkaliczny rozpuszcza się w wodzie, tworząc ług (sodowy, względnie potasowy), podczas kiedy na katodzie wydziela się wodór. Dla zmniejszenia oporu, łączy się na krótko anodę z katodą (por. rys. 32). W ten sposób w komorze katodowej otrzymuje się czysty ług bez domieszki soli, rtęć zaś, po usunięciu z niej metalu alkalicznego, przepompowuje się zpowrotem do ko-

mory anodowej. Ujemną stroną sposobu rtęciowego stanowią wysokie napięcie w komorze anodowej (wyższe niż w poprzednich sposobach) oraz nieuniknione straty rtęci, wywoływane przez nieszczelność przyrządów. ☒

Najważniejszymi solami potasu są: KCl , KBr , K_2SO_4 , KNO_3 , KClO_3 , KClO_4 , K_2CO_3 oraz KCN .

F. Chlorek potasu, KCl występuje w przyrodzie w stanie wolnym, jako minerał, zwany sylwinem lub w połączeniu z solą kamienną jako sylwinit. Stanowi on ponadto jeden ze składników soli podwójnych, występujących w złożach stassfurckich, t. j. karnalitu $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kainitu $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i innych.

Chlorek potasu jest produktem wyjściowym do technicznego otrzymywania wszystkich innych soli potasowych. W Kałuszu znajdują się pokłady czystego niemal sylwinu, miąższości do 10 metrów, który doskonale nadaje się do otrzymywania chemicznie czystego chlorku potasu. Największe jednak ilości chlorku potasu otrzymuje się z karnalitu oraz innych naturalnych soli podwójnych przez krystalizację. W tym celu surową masę, składającą się z mieszaniny karnalitu, soli kamiennej



Rys. 33.

Zawartość KCl i MgCl_2 w roztworach, nasyconych temi solami oraz ich solą podwójną, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

i kizerytu $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, wprowadza się w zetknięcie z gorącym roztworem chlorku magnezu. Karnalit przechodzi wówczas do roztworu, sól kamienna zaś oraz kizeryt nie ulegają rozpuszczeniu. Gorący roztwór chlorków potasu i magnezu zbiera się następnie do żelaznych zbiorników i powoli ochładza. Podczas ochładzania wydziela się naprzód czysty chlorek potasu, póki jego zawartość w roztworze nie spadnie z 12% do 3,5%. Innymi słowy krystalizacja jego przebiega wzdłuż prostej BC (na wykresie ACB , przedstawionym na rys. 33) aż do punktu C , w którym wykrystalizowany chlorek potasu poczyną się zamieniać na karnalit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Zanim ten punkt krystalizacji C zostanie osiągnięty, przepompowuje się roztwór solny do kotłów, w których ogrzewa się go i ponownie nasycą mieszaniną surowych soli podwójnych.

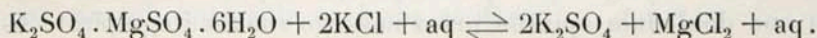
Czysty chlorek potasu krystalizuje w bezbarwnych sześciannach układu regularnego ($d = 1,977$) i topi się w temperaturze 775° . Gęstość pary chlorku potasu wskazuje, że skład atomowy jego cząsteczki wyraża się wzorem pojedynczym KCl . Pod wpływem promieni katodowych oraz promieni radu, tudzież pod działaniem pary potasu metalicznego, kryształy chlorku potasu barwią się na kolor fioletowy, który napotyamy również w naturalnych kryształach sylwinu.

G. Z innych soli chlorowcowo-potasowych zasługują na uwagę: bromek potasu, KBr , który krystalizuje w prawidłowych sześciannach i topi się w temperaturze 740° . Stosuje się go w medycynie, jako środek uspakajający nerwy, oraz w fotografii. Jodek potasu, KJ krystalizuje również w prawidłowych sześciannach, topi się w temperaturze 700° . W wodzie rozpuszcza się łatwiej niż bromek i chlorek. W wodnych roztworach jodku potasu rozpuszcza się obficie jod wskutek tworzenia się trój-jodku KJ_3 . Jodek potasu stosuje się w medycynie, w fotografii oraz w analizie miareczkowej (jodometrii).

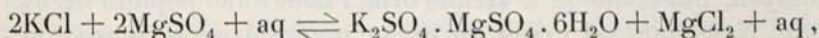
H. Siarczan potasu, K_2SO_4 . Sól tę otrzymuje się technicznie w dużych ilościach z kainitu lub z sylwinu. W tym celu kainit poddajemy działaniu zimnej wody, wskutek czego zamienia się on na chlorek magnezu, przechodzący do roztworu. Jednocześnie powstaje podwójny siarczan potasu i magnezu, trudnorozpuszczalny w wodzie i pozostający w osadzie:

$$2(KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O) + aq \rightleftharpoons K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O + MgCl_2 + aq.$$

Na tę sól podwójną działamy następnie roztworem chlorku potasu, wskutek czego magnez przechodzi do roztworu pod postacią chlorku, a w osadzie pozostaje dość trudnorozpuszczalny siarczan potasu:

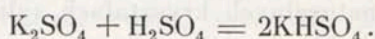


Ponieważ jednak naturalny kainit jest zazwyczaj silnie zanieczyszczony domieszkami soli magnezowych, więc często stosuje się do otrzymywania siarczanu potasu sól podwójną siarczanu potasu i magnezu, sztucznie otrzymaną przez działanie na sylwinit roztworem siarczanu magnezu:

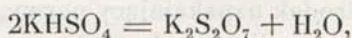


a następnie poddaje się ten syntetyczny siarczan podwójny rozkładowi na siarczan potasu i siarczan magnezu.

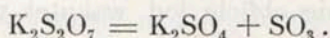
Siarczan potasu krystalizuje w kryształach rombowych, topi się w temperaturze 1050° i rozpuszcza się w wodzie obficie: 100 cz. H_2O rozpuszcza w temperaturze 0° : 7,4, w 20° —11,1, a w 100° —24 cz. K_2SO_4 . Sól tę używa się do fabrycznego otrzymywania ałunów, potażu oraz dwusiarczanu potasu, $KHSO_4$. Dwusiarczan potasu otrzymuje się przez ogrzewanie równoważnych ilości siarczanu potasu z kwasem siarkowym:



Jest to sól bardzo łatwotopliwa, gdyż stapia się w temperaturze 200° , powyżej zaś 200° zamienia się naprzód na pyro-siarczan:



który w wyższych temperaturach rozpada się na siarczan normalny oraz na wolny trójtlenek siarki:



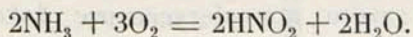
Na tym rozkładzie dwusiarczanu potasu w wyższych temperaturach polega jego zastowanie w analizie chemicznej do zamiany trudnorozpuszczalnych minerałów na związki łatworozpuszczalne. Wolny trójtlenek siarki, wydzielający się podczas stapiania tych minerałów z kwaśnym siarczanem potasu, przeprowadza nierozpuszczalne związki metali, wchodzące w skład owych minerałów, w łatworozpuszczalne siarczany.

1. Azotan potasu, KNO_3 występuje w przyrodzie w krajach południowych, zwłaszcza w Egipcie, Tybecie oraz w Indjach Wschodnich, pod postacią t. zw. wykwitów solnych. Stąd też pochodzi jego nazwa saletra: sal petri czyli sól skalna. Zanim odkryte zostały pokłady saletry sodowej w Chili, saletrę potasową otrzymywano w plantacjach, zwanych »saletralniami«. Są one dokładnie opisane przez naszego znakomitego pirotechnika Kazimierza Siemienowicza w jego dziele »*Artis Magnae Artilleriae pars prima*«, wydanem w Amsterdamie w r. 1650.

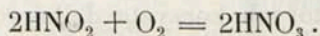
Produkcja saletry w »saletralniach« polegała na tem, że na ubitem nieprzepuszczalnym podłożu z gliny układano wielkie ilości słomy, nawozu stajennego, liści i innych odpadków roślinnych, mieszano je z ziemią orną i dodawano popiołu drzewnego. Następnie od czasu do czasu przerabiano tę masę i polewano ją gnojówką. Kiedy odpadki te dobrze przegniły w ciągu ciepłych miesięcy letnich, ługowano je gorącą wodą i odparo-

wywano otrzymany roztwór soli do sucha. W ten sposób otrzymywano saletrę surową, którą następnie oczyszczano przez kilkakrotną krystalizację z gorącej wody. W warunkach tych azot, zawarty w związkach organicznych, skutkiem procesu gnilnego zamieniał się naprzód na amonjak, amonjak zaś utleniał się następnie na kwas azotowy, który z potażem, zawartym w popiele drzewnym, tworzy saletrę potasową.

J. Procesy nitryfikacji. Przypuszczano dawniej, że proces nitryfikacji czyli powstawanie saletry w saletralniach albo w glebie jest procesem czysto chemicznym, polegającym na utlenianiu amonjaku tlenem oraz ozonem powietrza. Mniemano wówczas, że ziemia przyspiesza ten proces w sposób katalityczny. Dopiero Pasteur wypowiedział po raz pierwszy w r. 1862 pogląd, że proces utleniania amonjaku, zwany procesem nitryfikacji, jest najprawdopodobniej procesem biochemicznym, wywołanym przez działanie pewnych drobno-ustrojów. Istotnie, dwaj francuscy agrochemicy, Müntz i Schloesing stwierdzili w r. 1878 słuszność poglądu Pasteura na drodze doświadczalnej. Jednak pomimo wielu usiłowań nie udało im się wyodrębnić bakterij nitrifikacyjnych. Osiągnął to dopiero rosyjski bakterjolog Winogradzki w r. 1889. Wykrył on, że proces nitryfikacji składa się z trzech odrębnych procesów. Naprzód bakterje gnilne, zwłaszcza t. zw. *Bacillus ramosus*, dokonują rozkładu substancyj białkowych, wydzielając zawarty w nich azot pod postacią amonjaku. Następnie bakterje azotynowe, zwane *Nitromonos* oraz *Nitrococcus* utleniają wolny amonjak na kwas azotowy:



Bakterje azotanowe, zwane nitrobakterjami, utleniają następnie kwas ten lub jego sole na kwas azotowy:



Obie grupy bakterij nitryfikacyjnych, mianowicie *nitromonosy* i *nitrococcusy* oraz nitrobakterje są przykładami drobno-ustrojów, które nie zawierają w komórkach swych chlorofilu i nie posiłkują się energią promienistą światła słonecznego, posiadają jednak zdolność asymilowania dwutlenku węgla z powietrza oraz wytwarzania substancyj białkowych ze związków wyłącznie mineralnych, Energię chemiczną, nie-

zbędną do wykonania tych procesów endotermicznych, czerpią nitromonosy i nitrococcusy z procesu utleniania amonjaku na kwas azotawy, nitrobakterje zaś z procesu utleniania kwasu azotawego na azotowy. Wskazuje na to między innymi fakt, że stosunek ilości zasymilowanego dwutlenku węgla do ilości utlenionego amonjaku, względnie do ilości utlenionego kwasu azotawego jest stały, jak to wynika z następujących liczb:

$$\frac{\text{CO}_2}{\text{NH}_3} = \frac{1}{35,4} \text{ i } \frac{\text{CO}_2}{\text{HNO}_2} = \frac{1}{40}.$$

Ten proces nityfikacji zachodzi we wszystkich glebach, zawierających jakiekolwiek resztki roślinne lub zwierzęce. Poza obecnością amonjaku i dostępem tlenu powietrza, wymaga on, aby gleba posiadała odpowiednią wilgotność oraz słabo zasadowy odczyn, umożliwiając rozwój bakterij nityfikacyjnych, a także odpowiednią temperaturę, wynoszącą od 5° do 55°. Najwyższą szybkość proces ten osiąga w temperaturze 37°, zwłaszcza w obecności dwuwęglanu wapnia, który zubożętnia powstające kwasy: azotawy i azotowy. Nitrococcusom i nitromonosom stale towarzyszą nitrobakterje; wobec tego w glebie nie mogą nigdy gromadzić się większe ilości azotynów, są bowiem natychmiast utleniane na azotany.

Proces nityfikacji odgrywa pierwszorzędną rolę w gospodarstwie przyrody, dzięki niemu bowiem azot związków organicznych, występujących w próchnicy, utlenia się na azotany i przez to udostępniony zostaje roślinom zielonym. W tomie pierwszym, na str. 188 omówiliśmy nieco obszerniej proces asymilacji wolnego azotu atmosferycznego, dokonywany przez azotobakterje oraz bakterje korzeniowe roślin motylkowych. Opisany tam proces asymilacji wolnego azotu oraz procesy nityfikacyjne stanowią główne i prawie jedyne źródło związków azotowych, z których korzysta dzika roślinność przyrody.

Powstanie złożu saletry chilijskiej na wybrzeżu morskiem pustyni Atakamy botanicy przypisują również działaniu bakterij nityfikacyjnych. Twierdzą oni, że ekskrementy ptasie, zwane guanem, nagromadzone w wielkich ilościach na stokach górskich, ciągnących się wzdłuż oceanu Spokojnego, wskutek gnicia wydzielają amonjak, utleniany następnie przez bakterje nityfikacyjne na azotany. Te zaś splókiwane były przez opady

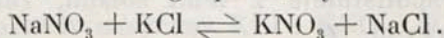
atmosferyczne i spływały do pustynnego bezdeszczowego wybrzeża Atakamy, wytwarzając na niem złoża saletry sodowej.

Bakterje nitryfikacyjne są według botaników »przednią strażą życia organicznego«, rozwijają się one bowiem nawet na nagich skałach, pozbawionych wszelkich śladów wegetacji roślinnej. Należą one niewątpliwie do najstarszych organizmów, które pojawiły się na powierzchni kuli ziemskiej i dochowały się dotychczas.

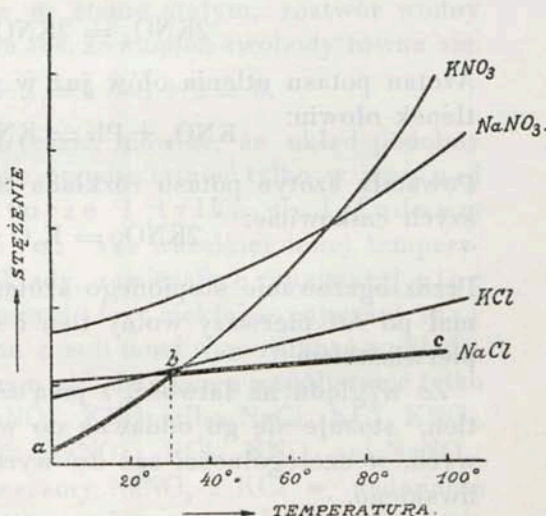
K. Saletra konwersyjna. Obecnie azotan potasu otrzymuje się niemal wyłącznie z saletry chilijskiej zapomocą t. zw. metody konwersyjnej. Metoda ta polega na działaniu nasyconym roztworem chlorku potasu na nasycony wodny roztwór azotanu sodu. Proces ten polega na różnicy rozpuszczalności chlorków i azotanów sodu i potasu w wodzie, w szczególności w podwyższonej temperaturze. W 1000 cz. wody rozpuszcza się:

	NaNO_3	KCl	NaCl	KNO_3	
w temp.: 0°:	72,9	28,5	35,5	13,3	g. soli
„ „ 100°:	180,0	56,6	40,3	247,0	„ „

Bardziej poglądowo ilustruje te stosunki rozpuszczalności załączony wykres (rys. 34). Jeśli w temperaturze 100° nasycić wodę mieszaniną azotanu sodu i chlorku potasu, to w roztworze wytworzy się równowaga pomiędzy czterema solami:

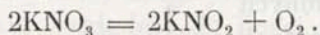


Podczas ochładzania tego roztworu, będzie się naprzód wydzielal w niewielkiej ilości chlorek sodu, jako najtrudniej rozpuszczalny (wzdłuż krzywej *cb*); skoro osiągnięta zostanie temperatura 32°, będzie się wydzielal azotan potasu wzdłuż *ba*, jako składnik mniej rozpuszczalny.

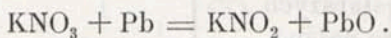


Rys. 34.
Krzywe rozpuszczalności KNO_3 , NaNO_3 , KCl , NaCl .

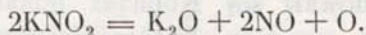
Czysty azotan potasu krystalizuje w wielkich pryzmatach rombów (d = 2,11) i topi się w temperaturze 340°. Ogrzany powyżej temperatury topnienia, rozkłada się w temperaturze czerwonego żaru na azotyn potasu i tlen:



Azotan potasu utlenia ołów już w niższych temperaturach na tlenek ołowiu:



Powstały azotyn potasu rozkłada się w temperaturach wyższych całkowicie:



Przez ogrzewanie stopionego azotanu potasu Scheele otrzymał po raz pierwszy wolny tlen i stwierdził, że gaz ten jest pierwiastkiem.

Ze względu na łatwość, z jaką azotan potasu wydziela wolny tlen, stosuje się go oddawna do wyrobu mieszanin wybuchowych, w szczególności zaś do wyrobu zwykłego prochu myśliwskiego.

Mieszanina wybuchowa Glaubera (z r. 1661), składa się z 3 cz. KNO_3 + 1,5 cz. S + 1 cz. K_2CO_3 . Po zapaleniu spala się ona bardzo szybko, stopiona zaś na blasze żelaznej gwałtownie wybucha.

⊗ *L. Zastosowanie reguły faz do reakcji przemiany azotanu sodu na azotan potasu, zwanej »konwersją saletry«, prowadzi do nader ciekawych i nieoczekiwanych wyników. Reakcja ta, wyrażana zapomocą równania:*



jest oczywiście odwracalna i prowadzi w roztworze wodnym do równowagi, w której przyjmują udział wszystkie 4 sole, względnie ich jony. Inaczej jednak przedstawia się ta równowaga w roztworach nasyconych, t. j. takich, w których roztwór współistnieje z temi solami, znajdującymi się w stanie stałym. ⊗

⊗ Stosując do takiego układu teorię faz, musimy spytać przede wszystkim, z ilu składa się on składników, oraz ile zawiera faz? Otóż za »składniki« układu, w pojęciu teorii faz Gibbsa (por. tom I, str. 232 i dalsze) uważać należy tylko te substancje, których obecność wystarcza do wytworzenia