

W nadmiarze tiosiarczanu sodowego osad tiosiarczanu rozpuszcza się łatwo, tworząc sól zespoloną, o której mówiliśmy poprzednio: $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$. Powstawanie tej soli zespolonej jest przyczyną rozpuszczalności nierozpuszczalnych soli srebrowych w roztworze tiosiarczanu sodu. ☒

q) *Cyjanek srebra*, AgCN wytrąca się jako biały serowaty osad podczas działania na roztwory soli srebra równoważnych ilości roztworów cyjanku potasu. Nadmiar cyjanku potasu rozpuszcza utworzony cyjanek srebra, ponieważ tworzy się łatwo rozpuszczalny cyjanek srebrowopotasowy $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. W wodzie cyjanek srebra jest trudnorozpuszczalny (100 gr H_2O rozpuszcza $4 \cdot 10^{-4}$ g AgCN).

r) *Rodanek srebra*, AgCNS wydziela się po zadaniu roztworów soli srebra roztworem rodanku potasowego, jako biały serowaty osad, trudnorozpuszczalny w wodzie. Z roztworem rodanku potasowego daje rozpuszczalną sól zespoloną $\text{K}[\text{Ag}(\text{CNS})_2]$. Reakcja tworzenia się rodanku srebrowego z roztworów azotanów srebra i rodanku potasu odbywa się ilościowo, co wyzyskano w metodzie Volharda do miareczkowego oznaczania srebra. Metoda ta polega na tem, że do roztworu azotanu srebra, zadanego roztworem siarczanu żelazawego, dodaje się roztworu rodanku potasu o znanym mianie tak długo, aż wystąpi czerwone zabarwienie, świadczące o wytrąceniu się całej ilości srebra pod postacią rodanku. Z ilości mianowanego roztworu rodanku potasowego zużytego do miareczkowania, można obliczyć ilość srebra, znajdującego się w roztworze.

4. ZŁOTO, Au.

A. *Odkrycie i występowanie*. Złoto znane było już w czasach przedhistorycznych. U wszystkich plemion dzikich spotykano ozdoby ze złota, jest to bowiem metal najdostępniejszy, metal miękki, pozwalający wyrabiać narzędzia i oręż. Prawdopodobnie już w czasach przedhistorycznych zwróciło ono na siebie uwagę człowieka swą odpornością na działanie wszelkich czynników atmosferycznych. Złoto już było używane do wyrobu monety w Chinach na 2000 lat przed erą chrześcijańską, było ono również od niepamiętnych czasów używane do wyrobu ozdób.

Złoto występuje w przyrodzie głównie jako rodzime, niekiedy tylko pod postacią związków, np. telurków. Złoto rodzime zawiera stale większe lub mniejsze ilości srebra, a także drobne domieszki miedzi, żelaza i innych metali. Występuje ono zazwyczaj w stanie wielkiego rozdrobnienia zarówno w złożach pierwotnych, jak i wtórnych. W pierwszym przypadku występuje niemal zawsze wraz z kwarcem, który tworzy żyły i żyłki w skałach litych, a także w łupkach krystalicznych; towarzyszy mu poza tem piryt, z którym złoto nieraz bywa ściśle połączone.

Złotu towarzyszą nieraz siarczki srebra i miedzi. Pierwotne kwarcowe złoża złota występują w łupkach krystalicznych, niekiedy w granicie, np. w Ameryce Północnej, Brazylii, koło Gasteinu. Za czasów Staszica wydobywano złoto na Krywanu (w Tatrach), gdzie znajdowało się ono w żyłach kwarcowych, występujących w granitach i gnejsach. W Siedmiogrodzie złoto występuje w żyłach kwarcowych, znajdujących się w skałach wulkanicznych z rodziny porfiru i trachitu. Podobnie w Peru, Meksyku i Australji. W okolicach Szczawnicy węgierskiej (Schemnitz) i Kremnicy towarzyszą złotu kruszce srebra, a koło Nagyag związki teluru, z którym złoto daje również połączenia, np., pecyt: $(\text{Ag}, \text{Au})_2\text{Te}$, sylwanit $(\text{Ag}, \text{Au})\text{Te}_2$ i inne. Poza tem, jak to już wyżej wspomniano, złoto występuje w pokładach wtórnych, do których przeszło przez zwiertzenie skał pierwotnych, dzięki zaś swemu wielkiemu ciężarowi właściwemu nagromadziło się w piaskach aluwjalnych. Piaski takie są albo luźnymi osadami, albo — rzadziej — zlepieńcami spojonymi, w których złoto znajduje się w postaci bryłek, blaszek, ziarn lub rozsianego pyłu. Koryta większości rzek zawierają nieco złota. Wtórne pokłady złota poznano i zaczęto eksploatować znacznie wcześniej aniżeli pierwotne; dlatego też w krajach o starej kulturze pokłady te już dawno się wyczerpały. Płóczkarnie złota istniały np. na Śląsku koło Lignicy, Złotogóry i innych. W późniejszych czasach odkryto natomiast bogate piaski złotodajne w Afryce, na Uralu, w Brazylii, Ameryce Północnej, Australji, wreszcie w roku 1868 w Transwaalu. W wielu krajach zamieniono jednak płóczki na odbudowę górniczą, np. w Transwaalu, gdzie produkcja złota występującego w zlepiszczu zlepieńców i okrucowców sylurskich wynosi obecnie $\frac{2}{3}$ światowej. W ostatnich latach odkryto na Sumatrze złoto, występujące w towarzystwie selenu.

Wielkim zbiornikiem złota są wody morskie, zawierające, jak wynika z nowszych prac Habera, od 0,01 do 0,05 mgr Au w 1 m³, a w bliskości północnych pól lodowych znacznie więcej, mianowicie 3-8 mgr w 1m³.

B. Otrzymywanie. Ze względu na wysoką wartość i cenę oplaca się przerabianie rud, zawierających zaledwie 6 g złota na tonnę. Złoto wydobywa się z rud, następującymi metodami: 1) przez *szlamowanie*, 2) przez *rozpuszczenie* w innych metalach, oraz 3) przez *ługowanie*.

a) Sposób otrzymywania złota z rud przez *szlamowanie* jest najdawniejszy i najprymitywniejszy. Polega on na przemycaniu wodą piasku, zawierającego złoto, w długich drewnianych korytach (rynnach): złoto rodzime, jako cięższe, pozostaje na dnie rynien, piasek zaś, kawałki skał i inne zanieczyszczenia zostają porwane przez prąd wody. Do przeróbki tą metodą nadaje się niemal wyłącznie piasek złotonośny, w którym złoto występuje w postaci większych ziarn. Obecnie jednak tylko niewielki procent wydobywanego złota pochodzi z wypłukiwania piasków, *zazwyczaj* wydobywa się je z pokładów pierwotnych sposobem górniczym.

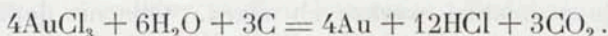
b) Metoda wydobywania złota z rud przez *rozpuszczanie* w innych metalach polega na rozpuszczaniu w rtęci, czyli t. zw. amalgamacji albo na rozpuszczaniu i nagromadzaniu w ołowiu, względnie w miedzi. Sposób otrzymywania złota przez amalgamację wymaga, aby ruda była dobrze rozdrobniona, ponieważ tylko przy bezpośrednim zetknięciu rtęci ze złotem, ulega ono rozpuszczaniu. Niekiedy łączą proces *szlamowania* piasków złotonośnych z procesem amalgamacji w celu podniesienia wydajności złota. Naogół jednak proces amalgamacji stosuje się do otrzymywania złota ze skał złotonośnych.

⊗ Metoda *amalgamacji*, polegająca na jednoczesnem rozdrabnianiu i rozpuszczaniu skał złotonośnych w rtęci, wprowadzona została po raz pierwszy w Kalifornji w r. 1852 i stosowana jest obecnie szeroko w Transwaalu. Skały, zawierające około 10—20 g złota w tonnie mieszaniny *kwarcu* z innymi minerałami, ulegają rozbiciu i rozdrobnieniu w specjalnych młynach, poczem spływają w silnym strumieniu wody po nachylonych amalgamowanych płytach miedzianych. Złoto rozpuszcza się w rtęci, podczas kiedy części mineralne (zawierające jeszcze nieznaczne resztki złota) spływają do skrzyń,

w których ulegają sedymentacji. *Amalgamat złota* rozcieńcza się rtęcią, nadmiar rtęci odsąca się przez sukno w prasach do sączenia, z reszty zaś oddestylowuje się w retortach rtęc, która powraca następnie do procesu amalgamacyjnego. Pozostające po oddestylowaniu złoto topi się i odlewa w bloki. ☒

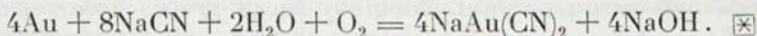
c) ☒ Metody *ługowania* polegają na rozpuszczaniu rud złotych po ich wyprażeniu lub resztek złota, pozostałych po amalgamacji (»tailing« lub »slime«), zapomocą *chloru* lub zapomocą roztworu *cyjanku sodu*. ☒

☒ Sposób *chlorowania* wyprażonych rud prowadzi się w bębnach obrotowych, do których wsypuje się rozdrobnioną rudę i dolewa się roztworu wapna chlorowanego w rozcieńczonym kwasie siarkowym. Złoto zamienia się wówczas na *chlorek złota* AuCl_3 , który redukuje się następnie zapomocą *siarczanu żelazawego*, *węgla drzewnego* albo *siarkowodoru*, np. podług reakcji:

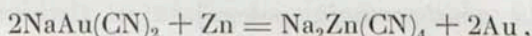


Metoda ta została całkowicie zaniechana od czasu wprowadzenia metody cyjankowej. ☒

☒ Sposób *cyjanowy*, wprowadzony do techniki przez Mc Artura i Forrest'ów, opiera się na rozpuszczaniu złota w roztworach *cyjanku potasu* lub *sodu* (który jest znacznie tańszy) w obecności tlenu powietrza i powstawaniu zespolonego cyjanku potasowo-złotowego lub sodowo-złotowego, łatworozpuszczalnych w wodzie:



☒ Z otrzymanych roztworów wydziela się następnie złoto zapomocą cynku:



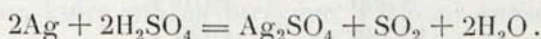
albo zapomocą elektrolizy podług metody *Siemensa i Halskiego* w wannach, przez które powoli przepływa roztwór cyjanku, zawierający zespolony cyjanek złotowo-sodowy. Jako katody stosuje się blachy ołowiane, jako anody—blachy żelazne. Po pewnym czasie wyjmuje się katody ołowiane z wanień, stapia się je i oddziela ołów, podczas kiedy oddzielone roztwory cyjanku sodowego wracają zpowrotem do fabrykacji. ☒

C. Oczyszczanie złota. Surowe złoto zawiera zawsze srebro,

często platynowce a czasem telur. Mniejsze ilości złota oczyszcza się z metali nieszlachetnych przez stopienie z boraksem, saletrą i sodą w grafitowych tyglach. Sposób ten nie pozwala jednak na oddzielenie srebra od złota. Uskutecznia się to trzema metodami: zapomocą kwasu azotowego, kwasu siarkowego albo przez elektrolizę.

a) *Rozdzielanie srebra od złota zapomocą kwasu azotowego*, czyli t. zw. »kwartacja« (ćwiartkowanie) jest obecnie rzadko stosowane. Nazwa ćwiartkowania wywodzi się stąd, że dawniej sądzono, że zawartość złota w stopie nie powinna przekraczać $\frac{1}{4}$, rozdzielanie następuje jednak jeszcze wtedy, gdy stosunek srebra do złota wynosi $1\frac{3}{4}:1$. Stop granuluje się naprzód, potem gotuje się go przez 12 godzin z kwasem azotowym ($d=1,2$), odciąga się roztwór azotanu srebra i znów gotuje z kwasem azotowym, z roztworu azotanu srebra wytrąca się chlorek srebra zapomocą chlorku sodu. Po rozpuszczeniu srebra pozostaje złoto 99,6-99%-owe. Metoda ta jest jednak za droga.

b) *Rozdzielanie srebra od złota zapomocą kwasu siarkowego* wprowadzone zostało w roku 1802 przez D'Arceta. Srebro rozpuszcza się w kwasie siarkowym według równania:



Metoda ta jest tania i nadaje się do wszelkich stopów srebra ze złotem, zawierających przynajmniej 0,05% Au. Srebro, zawierające złoto, poddaje się naprzód oczyszczeniu (por. str. 157), złoto zaś, zawierające srebro, stapia się naprzód z saletrą i granuluje przez wylanie do zimnej wody. Tak zgranulowane złoto zadaje się w kotłach podwójną ilością stężonego kwasu siarkowego, ogrzewa się zawartość kotła i skrapla się kwaśną parą. Po rozpuszczeniu całej ilości srebra ochładza się zawartość kotła, odciąga roztwór siarczanu srebra i wytrąca z niego srebro w drewnianych skrzyniach, wyłożonych ołowiem, zapomocą odpadków miedzi lub żelaza. Nierozpuszczone złoto, po oddzieleniu od srebra zawiera 99,8% złota. Złoto zupełnie czyste otrzymuje się przez rozpuszczenie tego ostatniego w wodzie królewskiej, przyczem nie rozpuszczają się chlorek srebra i osmo-iryd; następnie złoto wytrąca się z roztworu zapomocą siarczanu żelazawego. Otrzymuje się wtedy złoto 99,94-99,99%-owe. Oddzielanie srebra od złota zapomocą elektrolizy było już omówione przy rafinacji srebra (porówn. str. 157).

c) *Oczyszczanie złota czyli t. zw. rafinację* skuteczniejszą obecnie najczęściej przez elektrolizę. Metodę tę wprowadził w roku 1896 Wohlwill. Nadaje się ona w szczególności do złota, zawierającego platynę i platynowce. Jako anody używa się złota, zawierającego nie więcej, niż 5% srebra, jako katody zaś rafinowanego złota. Elektrolizę przeprowadzamy w silnie zakwaszonym roztworze chlorku złota, zawierającym 30 g Au i 20-50 g HCl (o c. wł. 1,9) na litr, dodanym w celu uniknięcia wydzielania się chloru w roztworze podczas elektrolizy. Zwykle stosuje się gęstość 1000 amp/m², napięcie 1 wolta i temperaturę 60-70°. Wraz ze złotem przechodzą do roztworu platyna i palad, nie wytrącają się jednak z niego, dopóki stężenie platyny w elektrolicie nie przekroczy 20-60 g w litrze, paladu zaś 5 g. W ten sposób otrzymuje się złoto 99,98-100%-we.

TABLICA 40.
Światowa produkcja złota.

1540 r.	7 160 kg	1840 r.	17 252 kg
1600 r.	7 380 „	1900 r.	188 286 „
1640 r.	8 300 „	1910 r.	691 409 „
1700 r.	10 765 „	1920 r.	539 209 „
1740 r.	19 080 „	1928 r.	406 565 „
1800 r.	17 790 „		

TABLICA 41.
Ceny złota za 1 kg w markach niemieckich.

1800 r.	2 781 m.	1880 r.	2 781 m.
1820 r.	2 782 „	1900 r.	2 784 „
1840 r.	2 767 „	1913 r.	2 790 „
1860 r.	2 778 „	1927 r.	2 784 „

D. *Własności fizyczne i chemiczne.* Złoto krystalizuje w sześciątach i ośmiościątach układu regularnego. Posiada ładny żółty kolor o charakterystycznym połysku, występującym już w bardzo cienkich blaszkach (o grubości 0,00014 mm). Dzięki tej własności stosowano złoto już w czasach przedhistorycznych jako metal ozdobny. Barwę i połysk posiada jednak tylko

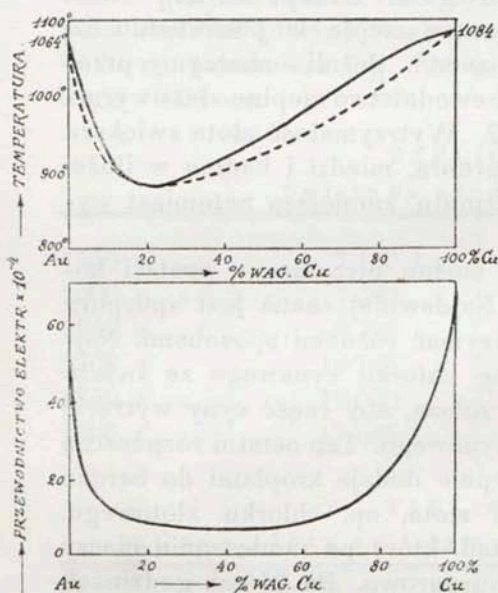
metal zbity, a nie świeżo wytrącony z roztworu. Temperatura topnienia złota $t_t = 1064^{\circ}$, temperatura wrzenia $t_w = 2677^{\circ}$, ciężar właściwy $d = 19,23$. Złoto jest metalem miękkim, ściera się bardzo łatwo, dlatego też do wyrobu przedmiotów ozdobnych stosuje się stopy złota ze srebrem i miedzią. Złoto jest najbardziej kowalnym metalem i daje się wykuć w blaszki o grubości 0,0001 mm. Z 1 g można wyciągnąć drut długości 2400 m. Wytrzymałość drutów ciągniętych na rozzerwanie wynosi do 3300 kg/cm². Cienkie blaszki przeświecają zielonkawo-niebiesko, w cieńszych zaś warstwach zielono. Dzięki wielkiemu ciężarowi atomowemu, złoto posiada małe ciepło właściwe: 0,0316 (prawo Dulonga i Petita, str. 21). Dlatego przedmioty złote wydają się ciepłe w porównaniu ze srebrnymi, miedzianymi i żelaznymi. Jeżeli oznaczmy przewodnictwo srebra przez 100, przewodnictwo cieplne złota wyrazi się cyfrą 69,4, a elektryczne 72. Wytrzymałość złota zwiększa się wydatnie przez dodanie srebra, miedzi i kadmu w ilości do 0,2%. Dodanie potasu i bizmutu zmniejsza natomiast wytrzymałość.

E. Koloidalne złoto. Złoto można otrzymać w postaci koloidalnej różnymi metodami. Najdawniej znana jest »purpura Cassiusa«, którą można otrzymać różnymi sposobami. Najlepiej gotować roztwór wodny chlorku cynawego ze świeżo wytrąconym wodorotlenkiem żelaza, aby część cyny wytrącić z roztworu w postaci kwasu cynawego. Ten ostatni rozpuszcza się w kwasie solnym, a następnie dodaje kroplami do bardzo rozcieńczonego roztworu soli złota, np. chlorku złotowego. Powstaje wówczas ciemny osad, który po zamieszaniu cieczy znika i zabarwia roztwór na purpurowo. Po 24-ech godzinach purpura złota osadza się w postaci lekkich płatków, przeświecających purpurowo na silnym świetle dziennym. Technicznie otrzymuje się zwykle purpurę Cassiusa przez ogrzewanie soli pinkowej $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ z cynfolją i wodą aż do rozpuszczenia się cyny i stopniowe wlewanie otrzymanego roztworu do słabo ogrzanego rozcieńczonego roztworu soli złota w wodzie o możliwie małej zawartości wolnego kwasu, dopóki osad złota nie zacznie się wydzielać.

Purpura złota posiada wielką zdolność barwienia, można bowiem wykryć złoto jeszcze w roztworach, zawierających 1 część złota na 100 000 000 wody. Rozpuszcza się w szkłe stopionem,

tworząc po szybkim ochłodzeniu bezbarwny stały roztwór, z którego po ogrzaniu do temperatury 390° otrzymuje się szkło, zabarwione na piękny czerwony kolor. Szkło, zawierające 1 część złota na 50 000 części szkła, posiada ładne purpurowe zabarwienie, zawartość zaś 1 cz. Au na 100 000 cz. szkła wywołuje barwę różową.

Wodne koloidalne roztwory złota otrzymuje się przez redukcję roztworów soli złota zapomocą różnych odczynników odtleniających, np. roztworów fosforu w eterze, związków organicznych i t. p. (porówn. t. I, str. 488). Można je również otrzymać przez zetknięcie bardzo rozcieńczonych wodnych roztwo-



Rys. 47.

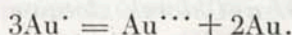
Krzywe topnienia i przewodnictwa elektrycznego stopów złota z miedzią.

jak tego dowiodły badania rentgeno-graficzno-optyczne, powstać kryształów, wzdłuż krawędzi których znajduje się 4-5 atomów złota.

F. Własności chemiczne. Złoto występuje w związkach jako pierwiastek jedno- lub trójwartościowy, wolne jony Au^+ i Au^{3+} istnieją jednak rzadko w roztworach z powodu bardzo małego elektropowinowactwa. Najczęściej spotykamy jony ze-

rodów chlorku złotowego z płomieniem wodorowym, przy czym redukująco działa powstający z powietrza azotan amonowy. Pod wpływem prądu elektrycznego hydrozol złota wędruje do anody. Częstki złota koloidalnego można uwidoczniać pod ultramikroskopem w postaci blaszek uginających promienie świetlne. Wykryto, że w 1 mm^3 szkła rubinowego (roztworu purpury złota) znajduje się wiele miliardów cząstek złota. Najmniejsze cząstki, dające się w ten sposób uwidoczniać, posiadają masę mniejszą niż 10^{-15} mg i wymiar $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$. Najmniejsze znane cząstki złota, niewidoczne już nawet pod ultramikroskopem, mają,

spolone. Związki złota jednowartościowego zwiemy złotawemi, trójwartościowego zaś — złotowemi. Trwały jest tylko jon trójwartościowy Au^{+++} , jon zaś jednowartościowy Au^+ zamienia się samorzutnie na trójwartościowy z jednoczesnem wydzielaniem metalicznego złota:



Znane jony zespolone złota nie zawierają również złota jednowartościowego.

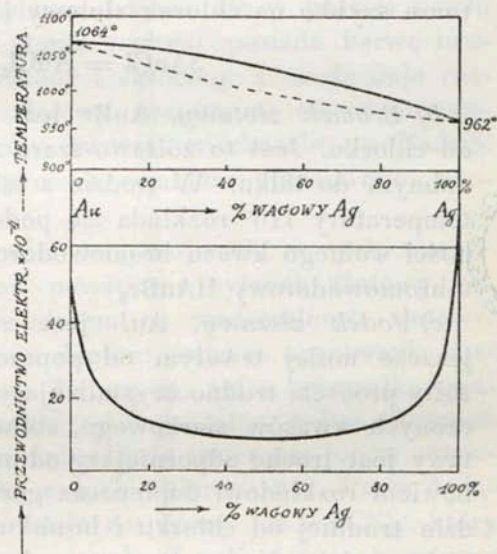
Złoto jest bardzo odporne na działanie czynników chemicznych. Rozpuszcza się tylko w roztworach chloru, bromu, jodu, cyjanków potasowców, a także w wodzie królewskiej i kwasie selenowym.

Wszystkie związki chemiczne złota są naogół nietrwałe i ulegają rozkładowi pod wpływem wyższej temperatury lub substancji redukujących z wydzielaniem metalicznego złota.

G. Stopy złota. Złoto tworzy stopy z wieloma metalami. W praktyce jednak spotykamy się najczęściej ze stopami złota z miedzią.

Stopy złota z miedzią i srebrem są, jak wynika z załączonych rysunków 47 i 48, roztworami stałymi.

H. Zastosowania. Złoto znalazło zastosowanie praktyczne głównie do wyrobu monety, biżuterji i przedmiotów ozdobnych. Do celów menniczych używa się zazwyczaj stop złota z zawartością 10% miedzi, twardszy od czystego złota i zabarwiony bardziej czerwono. Złoto biżuteryjne jest zwykle 760, 840 lub 920-tej próby. Złoto używane jest również do pozłacania przedmiotów metalowych przez platerowanie, pokrywanie przedmiotów amalgamatem i ogrzanie.

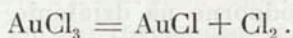


Rys. 48.

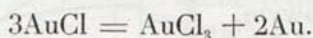
Krzywe topnienia i przewodnictwa elektrycznego stopów złota ze srebrem.

Najłatwiejszą metodą pozłacania jest galwanizacja, czyli osadzanie złota metodą elektrolityczną. Pozłaca się również drzewo i tapety zapomocą złota listkowego. Pozatem złoto znalazło zastosowanie w dentystyce, fotografii, do barwienia szkła oraz w medycynie do zastrzyków.

I. Związki złotawe. a) *Chlorek złotawy*, AuCl otrzymuje się przez ogrzewanie bezwodnego chlorku złotowego do temperatury 185° w strumieniu suchego dwutlenku węgla, w postaci żółtawo-białego proszku:



W obecności wody rozkłada się on już w zwykłej temperaturze szybko na chlorek złotawy i złoto:



b) *Bromek złotawy*, AuBr jest związkiem mniej trwałym od chlorku. Jest to żółtawo-szara substancja o wyglądzie podobnym do talku. W wodzie a także podczas ogrzewania do temperatury 116° rozkłada się podobnie jak chlorek. W obecności wolnego kwasu bromowodorowego tworzy się kwas zlotobromowodorowy HAuBr_2 .

c) *Jodek złotawy*, AuI jest związkiem endotermicznym, jeszcze mniej trwałym od poprzednich. Jest to cytrynowo-żółty proszek, trudno krystalizujący. Względem wody, rozcieńczonych kwasów siarkowego, solnego i azotowego jodek złotawy jest trochę odporniejszy od poprzednich haloidków, ulega bowiem rozkładowi dopiero na gorąco. Rozpuszcza się w wodzie trudniej od chlorku i bromku i dlatego jest trwalszy od nich. Jodek złotawy tworzy sole podwójne, t. zw. jodosole, których trwałość jest większa, niż trwałość jodku: można np. otrzymać NaAuJ_2 w postaci czarnych kryształów.

d) *Tlenek złotawy*, Au_2O powstaje przez strącenie jonów złotych jonami wodorotlenowemi. W czystym stanie można go otrzymać, zadając zimny roztwór wodny KAuBr_4 zimnym roztworem dwutlenku siarki w tempie tak powolnym, aby nie nastąpiło wydzielenie się złota, a tylko odtlenienie jonów złotych na złotawe. Powstaje przytem bezbarwny roztwór KAuBr_2 . Roztwór ten zadaje się rozcieńczonym roztworem wodorotlenku potasowego i wytrąca wodorotlenek złotawy, posiadający w stanie wilgotnym kolor ciemno-fioletowy. Wo-

dotlenek ten po ogrzaniu traci już w temperaturze 200° wodę, tworząc tlenek złotawy. Ten ostatni już w 210° zaczyna się rozkładać, wydzielając tlen, w temperaturze zaś 250° rozkład zachodzi gwałtownie. Tlenek złotawy rozpuszcza się łatwo w zasadach, trudniej w kwasach. Reaguje on z amonjakiem, dając wybuchowy związek o składzie $\text{Au}_3\text{N} \cdot \text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

e) *Wodorotlenek złotawy*, AuOH jest bardzo słabą zasadą. Świeżo wytrącony rozpuszcza się łatwo w wodzie, dając indygowo-niebieskie roztwory koloidalne, z których podczas gotowania strąca się w postaci ciemno-fioletowego osadu.

f) *Siarczek złotawy*, Au_2S otrzymuje się przez wysycenie siarkowodorem roztworu cyjanku potasowo-złotawego. Po zadaniu roztworu kwasem solnym, strąca się w postaci osadu barwy stalowo-szarej. W stanie suchym posiada barwę brunatno-czarną. Świeżo wytrącony i skłócony z wodą daje roztwór koloidalny. Siarczek złotawy rozpuszcza się w roztworach siarczków potasowców, tworząc siarkosole np. NaAuS . Rozpuszcza się też w roztworach cyjanków potasowców, tworząc sole zespolone.

g) *Cyjank złotawy*, AuCN otrzymuje się w tych warunkach, w których powinien powstawać cyjanek złotawy, np. podczas działania cyjanowodorem na wodorotlenek złotawy. Jest on trwalszy od jodku i dopiero podczas ogrzewania rozkłada się na złoto i cyjan. Tworzy on żółte kryształki trudniej rozpuszczalne w wodzie od kryształów jodku. Cyjanek złotawy wykazuje większą dążność do tworzenia jonów zespolonych niż omówione wyżej związki chlorowcowe. Przez dodanie np. jonów cyjanku powstaje zespolony jon $\text{Au}(\text{CN})_2'$, który tworzy szereg soli rozpuszczalnych. Z soli tych zasługuje na uwagę cyjanek potasowo-złotawy $\text{KAu}(\text{CN})_2$, który powstaje podczas rozpuszczania rozdrobionego złota w roztworze cyjanku potasowego w obecności powietrza. Jest on łatworozpuszczalny w wodzie, z roztworu zaś krystalizuje pod postacią bezbarwnych ośmiościanów rombów. Sól tę otrzymuje się technicznie na wielką skalę przy stosowaniu cyjanowego sposobu otrzymywania złota z kruszców.

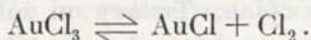
h) Z zespolonych soli złotych należy wspomnieć o *tiosiarczanie sodowo-złotawym* $\text{Au}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, który otrzymuje się w postaci bezbarwnych kryształów przez zadanie roztworów chlorku złotawego roztworem tiosiarczanu sodowego

i wytrącenie z roztworu zapomocą alkoholu. Jest to sól dosyć trwała.

Istnieją pewne związki złota, w których — jak się napozór wydaje — złoto występuje jako pierwiastek dwuwartościowy. W ostatnich czasach przeważa jednak zapatrywanie, że są to sole podwójne soli złotawych i złotych. Do związków złota tej właśnie kategorii należy zaliczyć przede wszystkim siarczan $(\text{AuSO}_4)_2$, który otrzymuje się w postaci błyszczących kryształów o barwie płomiennie-czerwonej, zmieniających w wilgotnem powietrzu zabarwienie na żółtawe a wreszcie na czarne wskutek hydrolitycznego tworzenia się wodorotlenku. Poza tem należą do nich: chlorek $(\text{AuCl}_2)_2$, otrzymywany przez działanie suchego chloru na sproszkowane złoto w postaci substancji ciemno-czerwonej, bromek $(\text{AuBr}_2)_2$, otrzymywany w sposób analogiczny do chlorku, oraz tlenek $(\text{AuO})_2$ o barwie ciemnej oliwkowo-zielonej.

J) Związki złotowe. Jon złotowy, Au^{+++} jest jodem bardzo słabo elektrododatnim, oddaje też z łatwością swój ładunek elektryczny innym jonom, np. Fe^{++} , Sn^{++} , Hg^+ , Cu^+ i t. p. Związki złotowe redukują się łatwo do metalicznego złota.

a. Chlorek złotowy, AuCl_3 otrzymuje się przez działanie chlorem na złoto w temperaturze 180° . Podczas ogrzewania chlorek złotowy ulega dysocjacji:

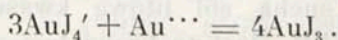


W temperaturze 250° prężność dysocjacji osiąga już wartość 1 atmosfery, w temperaturze zaś czerwonego żaru chlorek złotowy rozpada się całkowicie na pierwiastki składowe. Jego temperatura topnienia w atmosferze chloru wynosi $t_t = 288^\circ$. Rozpuszcza się w wodzie, alkoholu i eterze, tworząc roztwory o ładnem żółto-czerwonym zabarwieniu. W roztworach wodnych istnieje wodzian o składzie $\text{AuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, który zachowuje się jak kwas tlenochlorozłotowy $\text{H}_2(\text{AuCl}_3\text{O})$ i tworzy podobne co do składu sole: np. żółtą sól srebrną $(\text{AuCl}_3\text{O})\text{Ag}_2$. Jeśli do ciemno-żółtego roztworu chlorku złotowego w wodzie dodać kwasu solnego, barwa roztworu zmieni się na cytrynowo-żółtą pod wpływem kwasu chlorozłotowego $\text{H}(\text{AuCl}_4)$, który krystalizuje z wodnych roztworów z czterema cząsteczkami wody. Powstaje on również podczas wyparowywania roztworu złota w wodzie królewskiej.

b) *Kwas chlorozłotowy*, HAuCl_4 tworzy jasno-żółte kryształy, rozpuszczające się na powietrzu. Rozpuszcza się w większości alkoholów, eterów i estrów. Roztwór wodny barwi naskórek na purpurowo wskutek wydzielania się koloidalnego złota. Kwas chlorozłotowy tworzy z wodorotlenkami potasowców i wapniowców, a także z licznymi organicznymi zasadami aminowymi sole dobrze krystalizujące, stosowane w praktyce do rozdzielu tych zasad. Podczas łagodnego ogrzewania kwasu chlorozłotowego wydziela się chlorowódor, pozostawiając chlorek złotowy.

c) *Bromek złotowy*, AuBr_3 otrzymuje się przez działanie bromem na złoto lub przez rozpuszczanie złota w wodzie bromowej. Jest on mniej trwały od chlorku i rozkłada się już całkowicie w temperaturze 160° na bromek złotawy i brom. W stanie czystym jest on zabarwiony na kolor ciemno-brązowy, wodne roztwory zaś są szkarłatno-czerwone. Przez działanie bromowodorem na wodne roztwory bromku złotowego otrzymuje się roztwór kwasu bromozłotowego $\text{H[AuBr}_4]$. Z roztworów tych przez wyparowanie krystalizują ciemno-czerwone kryształy, które po wysuszeniu w temperaturze 20° wykazują skład $\text{H[AuBr}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

d) Przez bezpośrednie działanie jodu w stanie czystym na złoto tworzy się jodek złotawy. Jodek złotowy, AuJ_3 powstaje podczas działania roztworu chlorku złotowego na wodny roztwór jodku potasu. Reakcja ta polega na tem, że początkowo powstają zespolone jony AuJ_4' , a następnie, gdy cała ilość jonów jodowych zamieni się na jony AuJ_4' , przy dalszem dodawaniu chlorku złotowego, zacznie wydzielać się jodek złotowy:



Jest to substancja ciemno-zielona, trudnorozpuszczalna w wodzie. Podczas suszenia rozkłada się ona na jodek złotawy i wydziela jod. Jodek złotowy jest więc związkiem nietrwałym.

Podczas działania jodowodoru na jodek złotowy powstaje kwas jodozłotowy HAuJ_4 . Z soli kwasów chlorowcotlenowych znany jest tylko jodan złotowy.

e) *Wodorotlenek złotowy (kwas złotowy)*, AuO(OH) otrzymuje się: 1) przez nasycenie roztworu chlorku złotowego sodą i gotowanie, 2) przez ogrzewanie roztworu chlorku złotowego

z roztworem węglanu magnezu, lub 3) przez dodanie do roztworu chlorku złotowego nadmiaru wodorotlenku potasowego i zadanie następnie roztworem chlorku barowego: strąca się przytem sól barowa kwasu złotowego $\text{Ba}(\text{AuO}_2)_2$, którą rozkłada się następnie kwasem azotowym. Wodorotlenek złotowy jest koloru brunatnego, podobnego do koloru wodorotlenku żelazowego. Rozpuszcza się on zarówno w kwasach, np. solnym i azotowym, jak i w roztworach silnych zasad, np. wodorotlenku potasowego, podczas ogrzewania. W tym ostatnim przypadku tworzą się t. zw. złociany. Wodorotlenek złotowy rozpuszcza się również w roztworach chlorków, np. NaCl , KCl , BaCl_2 , tworząc prawdopodobnie zespolony anjon $\text{AuO}(\text{OH})\text{Cl}$ kwasu $\text{H}[\text{AuO}(\text{OH})\text{Cl}]$. W wielu przypadkach wodorotlenek złotowy zachowuje się jak kwas o anionie AuO_2 , dlatego też nazywają go zwykle kwasem złotowym. Sole: magnezowa, wapniowa i barowa tego kwasu są trudnorozpuszczalne w wodzie. Palący się sól lub potas działa energicznie na złoto: powstające pierwotnie nadtlenki sodu i potasu działają na złoto, tworząc odpowiednie złociany. Stopione wodorotlenki potasowców nie działają natomiast na złoto. Wodorotlenek złotowy, ogrzewany przez kilka dni w temperaturze 150° , traci wodę i zamienia się na tlenek złotowy Au_2O_3 , który już w 166° traci tlen, zamieniając się na tlenek złotawy. Gdy zadać wodorotlenek złotowy w temperaturze 20° 3,6 częściami czystego kwasu azotowego (1,49), powstały roztwór nieco zagęścić w $60-80^\circ$ i następnie postawić na parę godzin nad wodorotlenkiem wapniowym i sodą, to wydzieli się krystaliczna masa o składzie $\text{HAu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Kwas ten tworzy krystaliczne sole.

f) *Siarczek złotowy*, Au_2S_3 otrzymuje się przez działanie siarkowodoru na suchą sól litową kwasu chlorozłotowego w temperaturze -10° . Jest to bezpostaciowy czarny proszek, rozkładający się natychmiast w wodzie. Podczas ogrzewania do 250° ulega on całkowitemu rozkładowi na złoto i siarkę.

g) *Cyjanek złotowy* $\text{Au}(\text{CN})_3$ powstaje, jeśli zadamy zespolony cyjanek złotowopotasowy silnym kwasem np. krzemofluorowodorowym. Tworzy on bezbarwne płatki o składzie $\text{Au}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ lub $3\text{Au}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Kryształy tego wodorotlenku topią się w temperaturze 50° , w wyższych temperaturach rozkładają się. Cyjanek złotowy rozpuszcza się w wodzie, alkoholu i eterze, rozkłada się jednak podczas zagęszczania tych

roztworów. Wolny kwas cyjanozłoty $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_4]$ nie istnieje, znane są natomiast jego sole, np. $2\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

h) Podczas działania amoniakiem na tlenek lub chlorek złoty otrzymuje się t. zw. *złoto piorunujące*, koloru zielonego albo brunatno-żółtego, zależnie od metody otrzymywania. Proszek ten wybucha od potarcia, uderzenia lub ogrzania. Nie jest on indywidualnym związkiem, a tylko mieszaniną pochodnych azotowych złota.

IV. WAPNIOWCE.

1. CHARAKTER OGÓLNY.

Wapniowce są to metale lekkie, dwuwartościowe, pod wieloma względami podobne do potasowców. Rozkładają one wodę już w zwykłej temperaturze, aczkolwiek mniej energicznie niż potasowce. Wodorotlenki ich są silnymi zasadami, skąd pochodzi dawna nazwa: »metali ziem alkalicznych«. Związki wapniowców występują masowo w przyrodzie w różnych skałach, wchodzących w skład skorupy ziemskiej. Własności fizykochemiczne wapniowców podaje załączona tablica:

TABLICA 42.
Własności wapniowców.

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
CieŜar atomowy .	9,02	24,32	40,07	87,63	137,37
Objęt. atomowa .	4,902	13,97	25,85	33,70	38,16
Temp. topnienia .	1 285 ⁰	650 ⁰	800 ⁰	800 ⁰	850 ⁰
Temp. wrzenia (1 at.).	—	1 380 ⁰	1 712 ⁰	1 639 ⁰	1 810 ⁰
Ciepło topn.					
w Kal/gr-at. . .	(3,11)	1,35	3,14	—	—
Gęstość (temp. pok.).	1,84	1,74	1,55	2,60	3,60
Ciepło właściw. Kal/gr					
(0 ⁰ - 100 ⁰) . . .	0,42	0,25	0,15	—	—
Potencjał norm. . .	— 1,96	— 2,4	— 2,76	— 2,9	— 2,9
Przewodn. el.					
cm. ⁻¹ om ⁻¹ · 10 ⁴ .	18,1(0 ⁰)	23,2(0 ⁰)	21,8(20 ⁰)	3,3(0 ⁰)	—

Naczelnym przedstawicielem wapniowców, beryl jest najmniej charakterystyczny dla tej grupy pierwiastków. Podobnie jak lit, będący niejako przejściem od potasowców do wapniowców, beryl stoi na granicy pomiędzy wapniowcami a glinowcami. Podobieństwo jego do glinu przejawia się w tem, że wodorotlenek $\text{Be}(\text{OH})_2$ jest słabą zasadą i posiada, podobnie do wodorotlenku glinowego $\text{Al}(\text{OH})_3$, charakter amfoteryczny, tworzy bowiem sole zarówno z silnymi kwasami, jak i z silnymi zasadami. Charakter swoisty wapniowców jest niewątpliwie najsilniej wyrażony w samym wapniu.

Z własności poszczególnych związków wapniowców na szczególną uwagę zasługuje zależność rozpuszczalności ich wodorotlenków oraz siarczanów od ciężarów atomowych pierwiastków. Rozpuszczalność wodorotlenków *wzrasta* szybko wraz ze *wzrostem ciężaru atomowego* pierwiastków, rozpuszczalność siarczanów *maleje* natomiast szybko. Wodorotlenek berylu, $\text{Be}(\text{OH})_2$ jest więc prawie nierozpuszczalny w czystej wodzie, wodorotlenek magnezu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — trudno rozpuszczalny, wodorotlenki zaś dalszych wapniowców są coraz łatwiej rozpuszczalne, jak to uwiidocznia następujące zestawienie:

1 gram	$\text{Be}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$\text{Ba}(\text{OH})_2$
rozpuszcza się					
w gramach H_2O	—	50 000	778	50	29

1 gram siarczanów rozpuszcza się natomiast w zwykłej temperaturze w następujących ilościach wody:

1 gram	BeSO_4	MgSO_4	CaSO_4	SrSO_4	BaSO_4
rozpuszcza się w g H_2O	1	3	400	8 000	400 000

Charakter zasadowy wodorotlenków wapniowców wzrasta stale wraz ze wzrostem ich ciężarów atomowych. Wodorotlenek berylu jest słabą zasadą, wodorotlenek magnezu — zasadą nieco silniejszą, wodorotlenki wapnia, strontu i baru są natomiast zasadami niemal tak silnymi, jak wodorotlenki potasowców. Najsilniejszą zasadą z pośród nich jest wodorotlenek barowy. Równolegle z ciężarem atomowym wzrasta powinowactwo tlenków tych metali do wody. Wodorotlenki berylu i magnezu tracą łatwo składniki wody, wodorotlenek baru nie oddaje natomiast wody nawet w temperaturze czerwonego żaru.

TABLICA 43.

⊗ Prężności i temperatury dysocjacji wodorotlenków wapniowców podł. Johnstona.

Prężność w mm	Temperatury dysocjacji.			
	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Sr(OH) ₂	Ba(OH) ₂
9,2	35°	369°	452°	630°
17,4	44°	389°	488°	670°
31,5	53°	408°	524°	710°
55	63°	428°	561°	749°
92	74°	448°	597°	789°
149	86°	468°	634°	829°
234	100°	488°	670°	870°
355	118°	507°	706°	910°
526	147°	527°	742°	951°
760	—	547°	778°	998° ⊗

Należy wreszcie wspomnieć, że tylko beryl i magnez tworzą sole zasadowe, podczas gdy wapń, stront i bar tylko sole normalne, względnie sole kwaśne, dosyć trwale nawet w wysokich temperaturach. Węglany tych pierwiastków dysocjują trudniej w wysokich temperaturach, im większy jest ciężar atomowy pierwiastka.

TABLICA 44.

Temperatury dysocjacji węglanów drugiej grupy pod ciśn. 1 atm.

Związek	Temp. dys.
BeCO ₃	—
MgCO ₃	373°
CaCO ₃	882°
SrCO ₃	1 250°
BaCO ₃	1 842°

W przyrodzie najbardziej rozpowszechnione są związki wapnia i magnezu. Związki strontu i baru stale towarzyszą związkom wapnia; beryl należy do pierwiastków rzadkich.

2. BERYL. Be

A. Historia odkrycia. Beryl został odkryty w r. 1798 przez francuskiego analityka Vauquelin'a w mineralu, zwanym berylem: jest to glinokrzemian zasadowy o składzie $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$. Beryl występuje również w innych rzadkich minerałach, zabarwionych często na kolor zielony, np. w szmaragdzie, posiadającym ten sam skład co ziemia berylowa, w chryzoberylu $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, aleksandrycie, akwarynie i innych.

Francuzi i Anglicy nazywają beryl glucynem ze względu na słodki smak jego soli.

W stanie wolnym metaliczny beryl otrzymany został poraz pierwszy przez Wöhlera w r. 1828. Wartościowość tego pierwiastka i miejsce jego w układzie pierwiastków trudne były do ustalenia. Uczony rosyjski A w d e j e w oznaczył już w r. 1819 skład tlenku berylu i wykrył jego podobieństwo do tlenku wapnia. Ze względu jednak na podobieństwo chemiczne tlenku berylu do tlenku glinu, uważano beryl przez długi czas za pierwiastek trójwartościowy i umieszczano w grupie glinowców. Dopiero M e n d e l e j e w wyznaczył mu właściwe miejsce pośród wapniowców, a oznaczenia gęstości pary chlorku i bromku berylu, dokonane przez Nilsona i Pettersona, potwierdziły słuszność tego poglądu.

Na podstawie wyników tych badań wyznaczono berylowi pierwsze miejsce w szeregu wapniowców, od których odbiega on jednak pod wieloma względami. Odmienne jest w szczególności zachowanie się jego soli w roztworach, przypominające po części zachowanie się soli glinowych. Tlenek berylu posiada więc, podobnie jak tlenek glinu, słabo wyrażony charakter zasadowy i różni się pod tym względem zasadniczo od tlenków wapnia, strontu i baru. Dlatego też sole berylu, podobnie jak sole glinu, ulegają w wodnych roztworach hydrolizie. Wodorotlenek berylu tworzy ponadto, podobnie do wodorotlenku glinu, nie tylko katjony lecz i anjony zespolone.

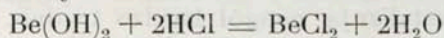
B. Beryl metaliczny otrzymujemy zazwyczaj przez redukcję jego tlenku zapomocą metalicznego magnezu lub glinu. W stanie chemicznie czystym otrzymuje się go zapomocą elektrolizy stopionych fluorków podwójnych NaBeF_3 lub Na_2BeF_4 . W ostatnich latach firma Siemens i Halske zaczęła produkować technicznie metaliczny beryl (w cenie 6000 mk za

1 kg) — w nadzwyczaj cienkich blaszkach, które 17 razy łatwiej przepuszczają promienie Roentgena, niż blaszki glinowe. Jest to metal lekki o gęstości $d = 1,84$, barwy srebrzysto-białej, trudnotopliwy ($t_k = 128,5^\circ$) twardy jak szkło, kowalny, dający się z łatwością walcować. Charakterystyczna jest jego odporność na działanie tlenu, w czystym bowiem tlenie nie spala się, a w utleniającym płomieniu dmuchawki gazowej pokrywa się on zaledwie cieniutką warstewką tlenku. Nie rozkłada wody nawet w temperaturze czerwonego żaru. W kwasach rozpuszcza się wprawdzie, ale tylko kwas solny działa nań szybko i energicznie, podczas gdy kwas azotowy, zarówno stężony jak i rozcieńczony, działa nań bardzo powoli. Beryl rozpuszcza się pozatem, podobnie jak glin, w roztworach wodorotlenków potasowców, wydzielając wodór.

Istnienie połączenia wodorowego BeH_2 — jest dość wątpliwe.

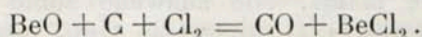
C. *Tlenek berylu*, BeO jest to lekki proszek niestapiający się w płomieniu wodorowym. Otrzymuje się go przez prażenie węglanu BeCO_3 lub siarczanu BeSO_4 , które łatwo rozkładają się w wyższych temperaturach.

D. *Wodorotlenek berylu*, Be(OH)_2 otrzymuje się, podobnie jak wodorotlenek glinowy, przez strącanie wodnych roztworów soli berylu zapomocą amonjaku. Jest to masa galaretowata, trudnorozpuszczalna w wodzie. Rozpuszcza się w kwasach oraz w roztworach wodorotlenków potasowców, z którymi tworzy sole, zwane berylanami:



Łatworozpuszczalny w kwasach i zasadach jest tylko *świeżo strącony* wodorotlenek berylu. Po pewnym czasie osad wodorotlenku berylu »starzeje się«, czyli ulega pewnej przemianie, na skutek której traci powoli zdolność rozpuszczania się, nawet w stężonych kwasach.

E. Z pomiędzy związków z chlorowcami najważniejszy jest *chlorek berylu*, BeCl_2 . Związek ten otrzymuje się w stanie bezwodnym przez prażenie tlenku berylu z węglem drobnym w atmosferze chloru:



Chlorek berylu sublimuje i wydziela się na zimnych ścianach rury w postaci białego proszku krystalicznego. Jest on łatwo-