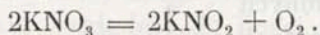
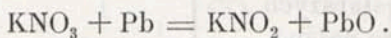


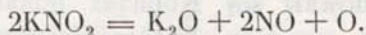
Czysty azotan potasu krystalizuje w wielkich pryzmatach rombów (d = 2,11) i topi się w temperaturze 340°. Ogrzany powyżej temperatury topnienia, rozkłada się w temperaturze czerwonego żaru na azotyn potasu i tlen:



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

danego układu. W danym przypadku są to trzy sole i woda (gdyż czwarta sól powstaje automatycznie przez reakcję, odbywającą się pomiędzy użytymi trzema solami¹⁾). W ten sposób możemy przyjąć, że ilość składników $n = 4$. Ilość faz $F = 6$ (mianowicie: 4 sole w stanie stałym, roztwór wodny i para). Z reguły faz wynika zaś, że stopień swobody równa się:

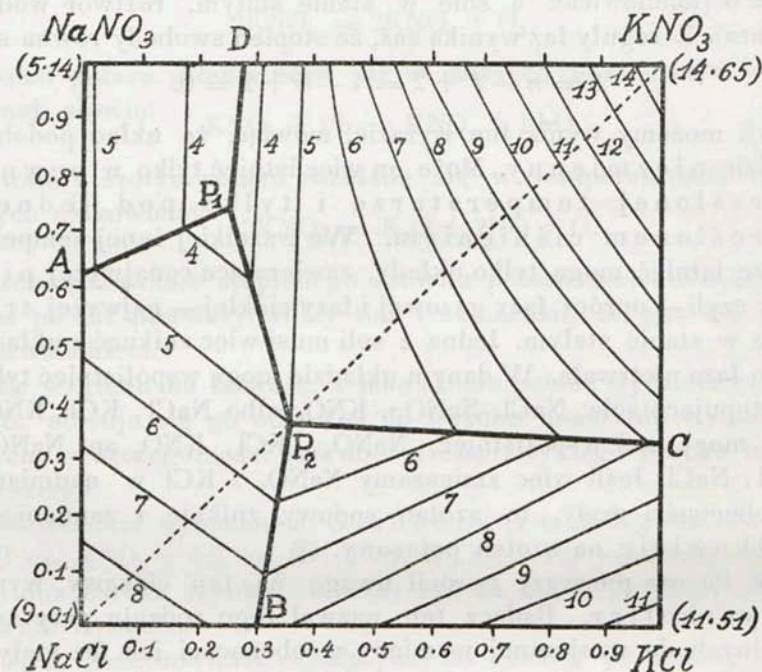
$$S = n - F + 2 = 4 - 6 + 2 = 0.$$

Czyli możemy wynik ten wyrazić, mówiąc, że układ podobny będzie niezmienny. Może on więc istnieć tylko w pewnej określonej temperaturze i tylko pod jednym określonym ciśnieniem. We wszelkiej innej temperaturze istnieć mogą tylko układy, zawierające conajwyżej pięć faz, czyli — oprócz fazy gazowej i fazy ciekłej — najwyżej trzy sole w stanie stałym. Jedna z soli musi więc zniknąć z układu, jako faza nietrwała. W danym układzie mogą współistnieć tylko następujące sole: NaCl , NaNO_3 , KNO_3 albo NaCl , KCl , KNO_3 . Nie mogą zaś współistnieć: NaNO_3 , KCl , KNO_3 ani NaNO_3 , KCl , NaCl . Jeśli więc mieszamy NaNO_3 z KCl w nadmiarze w obecności wody, to azotan sodowy zniknie i zamieni się całkowicie na azotan potasowy. ☒

☒ Po raz pierwszy zwrócił uwagę na ten ciekawy wynik Meyerhoffer. Badacz ten nazwał tego rodzaju pary soli, zdolnych do wzajemnej wymiany w obecności ich faz stałych »zwrotnymi parami soli«. W sposób poglądowy ujął możliwe wypadki równowagi w »zwrotnych parach soli« Jaenecke, zapomocą przedstawienia składu współistniejących faz w prostokątnym przyzmacie o podstawie kwadratowej (por. rys. 35). W wykresie, podanym przez Jaenecke'go, wskazane są w czterech rogach kwadratu nasycone roztwory pojedynczych czterech soli w wodzie. Punkty A , B , C i D , leżące na bokach kwadratu, odpowiadają roztworom, nasyconym jednocześnie dwiema solami, mianowicie: punkt A — roztwór nasycony NaNO_3 i NaCl , punkt B — roztwór nasycony NaCl i KCl , C — roztwór nasycony KCl i KNO_3 , D — roztwór nasycony KNO_3 i NaNO_3 . Linje AP_1 , BP_2 , CP_2 , DP_1 i P_1P_2 od-

¹⁾ Można wprowadzić wytworzyć układ, odpowiadający wyżej napisanej reakcji, przez zmieszanie dwóch tylko składników. Jednakże w taki sposób powstać mogą tylko układy, odpowiadające pewnym określonym warunkom: mianowicie stosunek anionów $\text{NO}_3 : \text{Cl} =$ stosunkowi kationów $\text{Na} : \text{K}$.

powiadają roztworom, zawierającym trzy sole, z których dwie istnieją jako fazy stałe: AP_1 — roztwory nasycone $\text{NaNO}_3 + \text{NaCl}$ w obecności KNO_3 (w roztworze), CP_2 — roztwory nasycone $\text{NaCl} + \text{KCl}$ w obecności KNO_3 , CP_2 — roztwory nasycone



Rys. 35.

Równowaga zwrotnych par soli podług Jaenecke'go.

$\text{KCl} + \text{KNO}_3$ w obecności NaCl , DP_1 — roztwory nasycone $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ w obecności NaCl , a P_1P_2 — podaje roztwory, znajdujące się w równowadze z $\text{NaCl} + \text{KNO}_3$. W ten sposób otrzymujemy cztery pola:

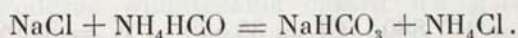
| | | | | | |
|--------|---------|-----------|-----------|----------|-------------------|
| pole 1 | zawiera | wszystkie | roztwory, | nasycone | NaNO_3 , |
| pole 2 | " | " | " | " | KNO_3 , |
| pole 3 | " | " | " | " | KCl , |
| pole 4 | " | " | " | " | NaCl . |

Każda linia, stanowiąca granicę między dwoma polami, oznacza roztwory, nasycone dwiema solami, punkty zaś P_1 i P_2 , będące wspólnymi dla trzech pól, odpowiadają roztworom, nasyconym jednocześnie trzema solami. Punkt P_1 ozna-

cza roztwór, będący w równowadze z $\text{NaCl} + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$, punkt zaś P_2 oznacza roztwór, będący w równowadze z $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{KNO}_3$. Należy zauważyć, że pole, zawierające roztwory, nasycone NaNO_3 (pole 1) i pole zawierające roztwory, nasycone KCl (pole 3) wcale się ze sobą nie stykają. Widoczne jest więc, że te dwie sole nie mogą współistnieć w roztworze nasyconym. ☒

☒ Podany na rysunku 35 wykres przedstawia przecięcie pryzmatu, prostopadłe do osi temperatur, pomyślanej jako linia pionowa. Zmieniając temperaturę, możemy przeto zmieniać wzajemną odległość punktów P_1 i P_2 od siebie. W pewnej temperaturze oba te punkty mogą się zejść: wówczas otrzymamy jeden punkt wspólny dla czterech pól, czyli roztwór nasycony jednocześnie wszystkimi czterema solami. Będzie to punkt »sześciokrotny«, w którym współistnieć będzie sześć faz, oczywiście w równowadze »niezmiennej«. ☒

☒ Należy tutaj nadmienić, że do kategorii tego rodzaju »zwrotnych par soli« należy również układ soli, biorących udział w procesie Solvay'a, omówionym przez nas na str. 80 i wyrażającym się równaniem:



W tym przypadku badania Fedotiewa dowiodły, że nie jest możliwe współistnienie $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ w nasyconym roztworze. Stąd wynika, że jeżeli do roztworu nasyconego soli kamiennej dodać dwuwęglanu amonu w nadmiarze, wówczas ten ostatni całkowicie zamieni się na dwuwęglan sodu, czyli że wydajność procesu Solvay'a jest 100%-owa względem węglanu amonu (jednak nie względem chlorku sodu, jak to widzieliśmy na str. 82). ☒

L. Chloran potasu, KClO_3 , krystalizuje w bezbarwnych tabliczkach jednoskośnych o silnym połysku i topi się w temperaturze 357° . Jego rozpuszczalność w wodzie wzrasta szybko w miarę wzrostu temperatury.

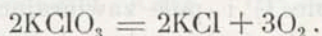
w temperaturze: 0° 10° 20° 30° 80° 100° 105°

rozpuszcza się

w 100 g H_2O : 3,5 5,0 7,1 10,1 39,6 56,0 69,2 g KClO_3 .

Dzięki temu chloran potasu daje się łatwo przekrystalizować z wodnych roztworów, nasyconych w temperaturze wrzenia

(104°), i może być otrzymany w stanie bardzo czystym. Przez ogrzanie do temperatury 450° rozkłada się on całkowicie na chlorek potasu i tlen:

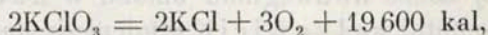


Z tych względów chloran potasu został użyty przez Stasa, a następnie przez Richardsa do oznaczania zasadniczych ciężarów atomowych. Przez dokładne wyprażenie chemicznie czystego chloranu potasu otrzymuje się stosunek wagowy 30:KCl: znaleziono stosunek tlenu do chlorku potasu = 48:25,555. W ten sposób obliczono ciężar cząsteczkowy chlorku potasu: 74,555. Następnie rozpuszczono otrzymany przez prażenie chlorek potasu w wodzie, strącono chlor z roztworu zapomocą azotanu srebra i znaleziono, że 74,555 g KCl daje 143,338 g AgCl, a że ciężar atomowy srebra był oznaczony innemi drogami (107,88), przeto na ciężar atomowy chloru otrzymano z powyższych danych: $143,338 - 107,880 = 35,458$, na ciężar zaś atomowy potasu $74,555 - 35,458 = 39,097$. Ciężary atomowe czterech wymienionych pierwiastków, mianowicie ciężar atomowy tlenu (przyjęty teoretycznie za wyjściowy = 16,00) oraz oznaczone doświadczalnie ciężary atomowe:

$$\text{Ag} = 107,880, \quad \text{Cl} = 35,458 \quad \text{i} \quad \text{K} = 39,097$$

stanowią podstawę do dokładnego oznaczenia ciężarów atomowych wszystkich pozostałych pierwiastków.

Termiczny rozkład chloranu potasu jest reakcją wybitnie egzotermiczną:

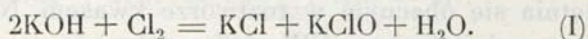


Wskutek tego reakcja ta przebiega samorzutnie i w tempie przyspieszonym. Pewne substancje kontaktowe np. MnO_2 , Co_2O_3 , V_2O_5 przyspieszają tę reakcję, obniżając temperaturę rozkładu chloranu z 450° do 300°, a nawet i 150°. Dzięki tej nietrwałości oraz dzięki łatwości, z jaką chloran potasu wydziela wolny tlen, jest on stosowany w technice, jako środek silnie utleniający.

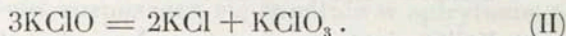
⊗ Chloran potasu otrzymuje się technicznie dwiema metodami: chemiczną i elektrochemiczną. ⊗

⊗ Pierwsza z tych metod polega na przepuszczaniu chloru gazowego do stężonego roztworu ługu na gorąco. W tomie I-szym niniejszego dzieła (str. 372) była już mowa o działa-

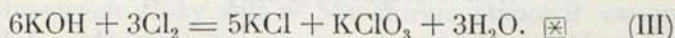
niu chloru na roztwory zasad: widzieliśmy, że w roztworach rozcieńczonych powstają wówczas sole kwasu podchloraowego, czyli podchloryny, np.:



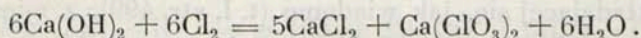
Sole kwasu podchloraowego są jednak nietrwałe i rozkładają się — w szczególności w roztworach stężonych i w podwyższonej temperaturze — na sole o niższym i o wyższym stopniu utlenienia:



Obecność niewielkich ilości kwasu przyspiesza katalitycznie tę reakcję. W sumie tych dwóch procesów otrzymujemy więc reakcję następującą:



⊗ Z równania (III) wynika, że tylko $\frac{1}{6}$ -ta część użytego wodorotlenku zostaje zamieniona na chloran, $\frac{5}{6}$ -tych zaś zostaje zużyte na wytworzenie *chlorku potasu*, który jest produktem bardzo mało cennym. Sposób Liebiga unika tej straty dzięki temu, że jako produkt wyjściowy używany jest *wodorotlenek wapnia*, czyli mieszanina wapna gaszonego z wodą. Podczas wpuszczania chloru na gorąco do tej mieszaniny powstaje *chloran wapnia*:



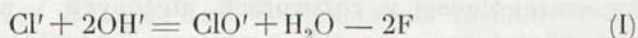
Do otrzymanego roztworu dodaje się równoważną ilość KCl, poczem wydziela się chloran potasu, jako sól małorozpuszczalna w wodzie:



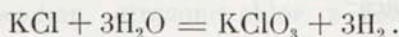
W ten sposób drogi produkt, jakim jest *wodorotlenek potasu*, zastępuje się produktem tanim, mianowicie wapnem. ⊗

⊗ W elektrochemicznym sposobie fabrykacji chloranu potasu produktem wyjściowym jest *chlorek potasu*. Stężony roztwór KCl poddaje się na gorąco elektrolizie w obecności niewielkich ilości kwasu solnego oraz dwuchromianu potasu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Kwas solny przyspiesza katalitycznie, jak już powiedzieliśmy wyżej, rozkład podchlorynu. Dodatek zaś dwuchromianu ma na celu zabezpieczenie wytworzonego chloranu od jego redukcji na katodzie (która w obecności dwuchromianu pokrywa się cienkim osadem tlenku chromu Cr_2O_3 , działającym

jak »przepona«). Roztwór ten elektrolizuje się pomiędzy elektrodami z platyny albo z magnetytu (Fe_3O_4). Na katodzie wydziela się wodór, i powstaje ług potasowy, który jednak natychmiast zobojętnia się obecnym w roztworze kwasem. Na anodzie zaś zostają uwalniane jony OH' , które utleniają jony Cl' naprzód na jony ClO' , potem zaś na jony ClO_3' :



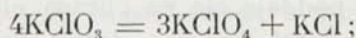
Ponieważ KClO_3 jest na zimno mało rozpuszczalny, więc wydziela się z roztworu po jego ochłodzeniu. Ogólny wynik reakcji na katodzie i na anodzie daje się ująć w następującem równaniu:



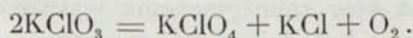
Jedynym więc produktem pobocznym w sposobie elektrochemicznym jest wodór, jedynym zaś produktem wyjściowym niedrogi chlorek potasu. Kosztownym natomiast jest w tym sposobie znaczny nakład energii elektrycznej (6F, czyli 6.96540 kulomb. na 1 mol KClO_3). Pomimo to jest on obecnie przeważnie stosowany. ☒

Roczna produkcja chloranu potasu wynosiła w r. 1914 w samych Niemczech 18 000 tonn. Największe ilości tej soli zużywał przemysł zapalczany do wyrobu masy na łepki zapalek szwedzkich, składającej się, jak wiadomo (t. I, str. 499), z mieszaniny chloranu potasu z trójsiarczką antymonu. Chloran potasu stosuje się, podobnie jak azotan, do wyrobu mieszanin wybuchowych, tworzy bowiem z substancjami palnymi mieszaniny, silnie wybuchające od uderzenia. Np. mieszanina 4 cz. KClO_3 z 1 cz. czerwonego P, oraz mieszanina chloranu potasu z siarką detonują przy uderzeniu młotkiem (pukawki wielkanocne, żabki).

☒ *M. Nadchloran potasu*, KClO_4 otrzymuje się przez ostrożne ogrzewanie *chloranu potasu* według reakcji:

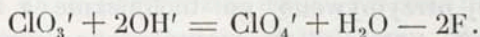


w wyższej temperaturze zaś (powyżej 480°) reakcja ta przebiega według równania:



Elektrolitycznie można otrzymać nadchloran potasu przez

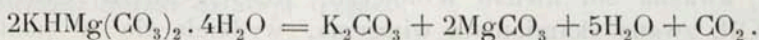
elektrolizę chloranu potasu albo podczas elektrolizy chlorku potasu aż do zupełnego utlenienia roztworu:



Nadchloran potasu jest w wodzie jeszcze mniej rozpuszczalny niż chloran potasu: 100 gr H_2O rozpuszcza w temperaturze 0° 0,71 g KClO_4 . Wskutek tego stosują kwas nadchlorowy jako odczynnik na obecność jonów K' w roztworze. Ponieważ nadchloran potasu nie rozpuszcza się zupełnie w spirytusie, przeto z roztworów alkoholowych można wytrącić sole potasowe nawet ilościowo zapomocą kwasu nadchlorowego. ☒

N. *Węglan potasu* (potaż), K_2CO_3 . Węglan potasu otrzymywano dawniej z popiołu drzewnego. Do czasu odkrycia i eksploatacji potasowych złóż soli w Stassfurcie stanowił on jedyną substancję wyjściową do otrzymywania wszystkich innych soli potasowych.

Obecnie otrzymuje się go sposobem Engela z sylwinu lub z karnalitu przez działanie na wodne roztwory tych soli węglanem magnezu oraz dwutlenkiem węgla. W tych warunkach wytrąca się podwójny węglan $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, magnez zaś przechodzi do roztworu jako MgCl_2 lub MgSO_4 . Tę podwójną sól ogrzewa się do temperatury 120° , wskutek czego rozkłada się ona na K_2CO_3 , MgCO_3 i CO_2 :



Z otrzymanego produktu rozkładu wyługowuje się wodą węglan potasu, pozostały zaś węglan magnezu wraca zpowrotem do obiegu fabrykacji.

Można ponadto otrzymać potaż, podobnie jak sodę, metodą Leblanca, ale sposób ten jest kosztowniejszy i wyszedł już z użycia.

Czysty węglan potasu jest białą masą krystaliczną, topi się w temperaturze 896° i rozpuszcza się w wodzie znacznie obficie niż węglan sodu:

| | | | | | |
|---|-----------|------------|------------|-------------|------------------------------|
| w temperaturze: | 0° | 25° | 50° | 100° | |
| rozpuszcza się w 100 g H_2O : | 105 | 113 | 121 | 156 | g K_2CO_3 |
| | 7,08 | 35,0 | — | — | g Na_2CO_3 . |

Stosuje się go do fabrykacji mydeł i szkła oraz w farbiarstwie i medycynie.

O. *Cyjanek potasu*, KCN. Cyjanek potasu krystalizuje w bezbarwnych sześciennach i jest bardzo łatworozpuszczalny w wodzie. Dawniej otrzymywano go technicznie z żelazocyjanku potasu $K_4Fe(CN)_6$, ten zaś przygotowywano z masy, służącej do oczyszczania gazu świetlnego. Obecnie przygotowuje się go przeważnie z HCN, otrzymywanego syntetycznie w płomieniu elektrycznym metodą Mościckiego. W wodnym roztworze cyjanek potasu ulega w znacznym stopniu hydrolizie na $KOH + HCN$. W technice stosuje się go na dużą skalę w kopalniach złota: do wyługowywania złota z resztek pozostałych po amalgamacji. Zastosowanie to polega na powstawaniu złożonego cyjanku $KAu(CN)_2$, łatworozpuszczalnego w wodzie.

⊗ Stopień hydrolizy wodnych roztworów KCN w temperaturze $24,2^\circ$ wynosi:

w rozcień-

czeniu: $V = 1,055 \quad 4,26 \quad 10,5 \quad 42$ litr./gramocząst.

0,31 0,72 1,12 2,34% (podł. Shieldsa). ⊗

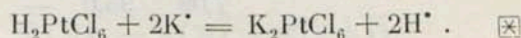
⊗ P. *Trudnorozpuszczalne sole potasu*. Oprócz nadchloranu potasu, opisanego na str. 104, jon potasu tworzy jeszcze następujące trudnorozpuszczalne sole, które znajdują zastosowanie przeważnie w analizie jakościowej:

1) kwaśna sól *kwasu winowego*, $KOOC \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot COOH$, zwana »kamieniem winnym«, wydziela się w postaci krystalicznego osadu od dodania kwasu winowego lub kwaśnego winianu sodu do roztworów, zawierających jon K^+ .

2) również trudnorozpuszczalny jest *fluorokrzemian* potasu, powstający przez działanie roztworu *kwasu fluorokrzemowego* na sole potasowe:



3) *chloroplatynian potasu* stanowi sól potasową najmniej rozpuszczalną w wodzie i prawie nierozpuszczalną w alkoholu. Wskutek tego nadaje się ona w szczególności do ilościowego oznaczania jonu potasowego:



5. RUBID, Rb.

Sole rubidu są w przyrodzie dosyć rozpowszechnione, aczkolwiek występują w znacznym rozproszeniu. Towarzyszą one stale złożom soli potasowych (w Stassfurcie), spotykamy je także w popiołach roślinnych, pozatem w wielu wodach mineralnych oraz w niektórych rzadkich minerałach.

Rubid został odkryty w r. 1861 przez Bunsena w wodzie mineralnej z Dürkheimu, dzięki zastosowaniu analizy widmowej (por. t. I, str. 617).

Obecnie sole rubidu otrzymuje się przeważnie podczas przeróbki karnalitu stassfurckiego na chlorek potasu, gromadzą się one bowiem w ługach pokrystalicznych, przeważnie pod postacią chlorku rubidu. Z tych ługów wydziela się następnie *alun rubidowy*, $\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, znacznie trudniej rozpuszczalny w wodzie od alunu potasowego. W r. 1900 Dr. Kubierszky, dyrektor fabryki soli potasowych w Aschersleben koło Stassfurtu, poddawał wielokrotnej krystalizacji kilka tonn alunu rubidowego, szukając bezskutecznie w jego ługach pokrystalicznych ostatniego, dotąd nieznanego potasowca z ciężarem atomowym większym od ciężaru atomowego cezu.

Sole rubidu są naogół trudniej rozpuszczalne od soli potasu. Są one izomorficzne z odpowiednimi solami potasu. Na organizm ludzki działają trująco.

6. CEZ, Cs.

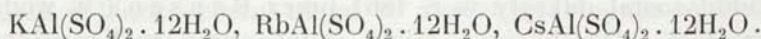
Cez został, podobnie jak rubid, odkryty w r. 1860 przez Bunsena i Kirchhoffa na drodze analizy widmowej w wodzie solankowej z Dürkheim. Sole cezu są w przyrodzie mało rozpowszechnione i występują w bardzo małych ilościach. Największe ilości soli cezu zawiera minerał zwany pollux'em. Pozatem ślady soli cezowych występują w stassfurckich złożach solnych.

Cez jest to metal srebrzysto-biały, podobny do potasu i rubidu. *Wodorotlenek cezu*, CsOH jest najsilniejszą ze znanych zasad mineralnych. Sole chlorowcowe cezu posiadają własności trujące.

☒ Rubid i cez otrzymuje się — ze względu na ich lotność — w inny sposób niż sól i potas. Metoda Hackespilla po-

lega na ogrzewaniu mieszaniny siarczanu rubidu lub cezu z metalicznym wapniem w próżni. Otrzymany na drodze redukcji metal ulatnia się i destyluje w próżni do rurek szklanych, w których zostaje zatopiony. ☒

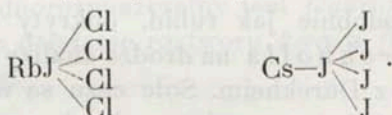
☒ Zachowanie się soli rubidu i cezu jest podobne do zachowania się soli potasu. Podobnie jak potas, rubid tworzy t. zw. *aluny* z siarczanem glinu:



Ałun rubidu jest jeszcze mniej rozpuszczalny od ałunu potasowego i stanowi z tego względu nader dogodny materiał do rozdzielania potasu i rubidu zapomocą cząstkowej krystalizacji. Podobnie też kwaśne winiany, fluorokrzemiany i chloroplatyniany rubidu i cezu są mniej rozpuszczalne niż odpowiednie sole potasowe i nadają się do oddzielania i oznaczania tych soli. ☒

☒ Chlorek cezu zaś tworzy charakterystyczną *sól podwójną* z chlorkiem antymonu, skład której wyraża się wzorem $3\text{CsCl} \cdot \text{SbCl}_3$. Sól ta jest trudnorozpuszczalna w stężonym kwasie solnym i używa się do oddzielania cezu od potasu i rubidu. ☒

☒ Rubid i cez odznaczają się wogóle zdolnością przyłączania chlorowców do soli tych metali. Powstają w ten sposób sole »wielochlorowcowe«, w których atom chlorowca (przeważnie jodu) jest wielowartościowym. Przykłady stanowią: *jodoczworochlorek rubidu*, RbJCl_4 i *pięciojodek cezu*, CsJ_5 . Ich wzory strukturalne wyrażają się sposob następujący:

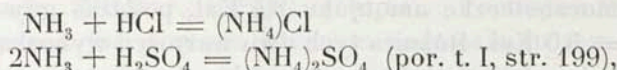


Sole te można więc uważać za sole kwasów wielochlorowcowych: HJCl_4 lub HJ_5 (por. tom I, str. 383 i 392). ☒

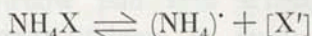
7. SOLE AMONOWE.

A. *Rodnik amonu*. Grupa atomowa NH_4 , zwana rodnikiem amonowym, posiada podobne własności i zachowuje się podobnie do potasowców. Tworzy ona sole amonowe, podobne do soli potasowców.

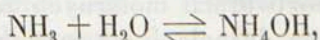
Jak wiadomo, amonjak przyłącza bezpośrednio cząsteczki kwasów według równań:



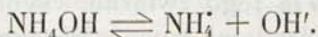
tworząc sole typów ogólnych: $(\text{NH}_4)\text{X}^I$, $(\text{NH}_4)_2\text{X}^{II}$, $(\text{NH}_4)_3\text{X}^{III}$ i t.p. Sole te znany fizyk francuski Ampère począł po raz pierwszy w r. 1816 rozpatrywać jako sole złożonego rodnika atomowego NH_4 , nazwanego przezeń amonem. W wodnych roztworach dysocjują one według równania:



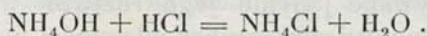
na jednowartościowy katjon $(\text{NH}_4)^+$ oraz na odpowiednie aniony X^I , X^{II} i t. d. Ponieważ roztwory wodne amonjaku wykazują znaczne przewodnictwo elektrolityczne i posiadają reakcję zasadową, przyjmujemy więc, że w roztworach tych zachodzi częściowo proces łączenia się amonjaku z wodą:



wskutek czego powstaje t. zw. wodorotlenek amonowy, dysocjujący na jony



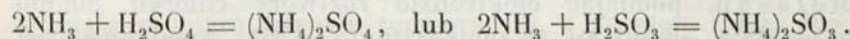
Podczas zobojętniania roztworów wodorotlenku amonowego kwasami, zachodzi normalny proces tworzenia się soli, znajdujący swój wyraz w równaniu:



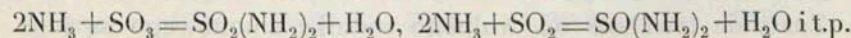
lub ściślej: $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}.$

Na korzyść hipotezy o istnieniu odrębnego rodnika amonowego przemawia wiele faktów doświadczalnych, z których wskażemy tylko na następujące.

a) Wolny amonjak tworzy sole jedynie przez przyłączanie kwasów, a nie ich bezwodników, np.

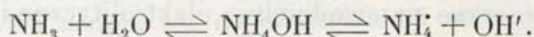


Z bezwodnikami kwasowemi powstają natomiast połączenia innego typu, będące amidami kwasowemi, a bynajmniej nie solami, jak np.:



b) Ciepło rozpuszczania amonjaku w wodzie jest znacznie większe od ciepła skraplania tego gazu. Wynosi ono na gramocząsteczkę amonjaku 8,4 Kal, podczas gdy ciepło skraplania = 5,0 Kal. Różnica tych dwu wartości, wynosząca 3,4 Kal, wskazuje na dodatkowy proces chemiczny, towarzyszący procesowi zmiany stanu skupienia. Proces chemiczny polega w tym wypadku na częściowym łączeniu się amonjaku z wodą na wodorotlenek amonu NH_4OH . Istotnie przebieg krzywej krzepnięcia mieszanin amonjaku z wodą wskazuje, że w mieszaninach tych występuje, jako faza stała, wodorotlenek NH_4OH , którego t_k wynosi $-79,3^\circ$.

Wodorotlenek ten ulega w zwykłej temperaturze częściowemu rozkładowi na amonjak i wodę. Wskutek tego w wodnych roztworach amonjaku mamy do czynienia ze złożoną równowagą:



Z pomiarów przewodnictwa elektrycznego wodnych roztworów wynika, że w roztworach molarnych zaledwie 0,4% wodorotlenku amonu ulega dysocjacji na jony, podczas gdy w molarnych roztworach wodorotlenku potasowego dysocjacji elektrolitycznej ulega 77% tego związku. Wodorotlenek amonowy jest zatem zasadą średniej mocy. Wodne roztwory jego soli ulegają w nieznacznym stopniu hydrolizie.

c) Chemicy próbowali niejednokrotnie wyodrębnić ów hypotetyczny rodnik amonowy, NH_4 w stanie wolnym, lecz bezskutecznie. Otrzymywano jedynie jego roztwór w rtęci, zwany amalgamatem amonu i wykazujący własności podobne do własności amalgamatów potasowców. Amalgamat amonu otrzymuje się zazwyczaj zapomocą elektrolizy stężonych wodnych roztworów chlorku amonu, przy użyciu rtęci jako katody. Otrzymany w ten sposób amalgamat jest jednak bardzo nietrwały i rozkłada się już w zwykłej temperaturze, wydzielając amonjak i wodór. Znacznie trwalszy amalgamat otrzymał Moissan, poddając elektrolizie roztwory chlorku amonu w ciekłym amonjaku w temperaturze -35° . Amalgamat ten można pozatem otrzymać na drodze czysto chemicznej przez działanie amalgamatu sodu na chlorek amonu według równania:

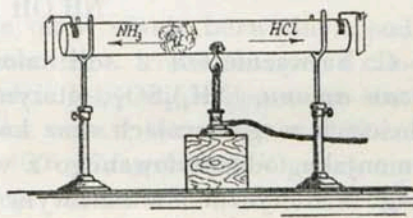


Znacznie trwalsze od wolnego rodnika amonowego są jego

pochodne metaliczne, otrzymane przez Joannisa zapomocą działania potasowców na ciekły bezwodny amonjak. Są to pochodne następujące: (NH_3Na) , (NH_3K) , (NH_3Li) . Pochodne te rozkładają się jednak już przy nieznacznym podniesieniu temperatury na wolny amonjak oraz na odpowiednie metale.

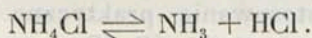
B. Sole amonowe. Wszystkie sole amonowe posiadają własności i zachowanie się podobne do własności i zachowania się soli potasowców, w szczególności do soli potasu. Podobnie jak sole potasowców, są one bezbarwne i łatwo rozpuszczalne w wodzie. Sole amonowe różnią się jednak znacznie od soli potasowców pod tym względem, że są znacznie

lotniejsze i w wyższych temperaturach ulegają rozkładowi termicznemu na wolny kwas i amonjak. Rozkład ten daje się z łatwością zademonstrować na chlorku amonu (rys. 36). Jeśli bowiem umieścić odrobinę tej soli w rurze szklanej, otwartej z obu końców, przedzielonej korkiem azbestowym i zawierającej z obu stron korka dwa papierki lakmusowe, — a następnie ogrzewać zapomocą palnika gazowego odrobinę chlorku amonu, umieszczonego koło korka, to sól będzie parowała, para zaś ulegać będzie dysocjacji na amonjak i chlorowodór:



Rys. 36.

Doświadczenie, mające na celu dowód dysocjacji chlorku amonowego.



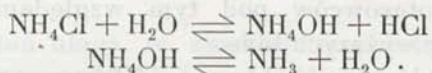
Amonjak, jako gaz o mniejszym ciężarze cząsteczkowym, będzie szybciej dyfundował przez korek azbestowy i zabarwi lakmus na kolor niebieski. Wskutek tego z prawej strony korka wytworzy się nadmiar chlorowodoru, który zabarwi lakmus na kolor czerwony.

Prężność dysocjacji termicznej soli amonowych szybko wzrasta w miarę wzrostu temperatury, a pozatem zależy również od natury anjonu, połączonego z rodnikiem amonowym. Tak np. prężność dysocjacji różnych soli osiąga wartość 1 atmosfery w następujących temperaturach:

| | | | | | |
|----------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| | NH_4J | NH_4Br | NH_4Cl | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ |
| w temp.: | 400° | 388° | 332° | 300° | 240° |

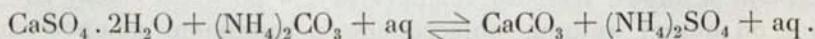
Sole amonowe słabych kwasów ulegają widocznemu rozkładowi już w zwykłej temperaturze, co daje się poznać po tem, że wydzielają one zapach amonjaku. Węglan amonu, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, przechowywany w otwartych naczyniach, ulatnia się całkowicie, rozkładając się na wodę, amonjak i dwutlenek węgla.

Wodne roztwory soli amonowych ulegają również częściowemu rozkładowi, zwłaszcza podczas gotowania. Tłumaczy się to tem, że w wyższych temperaturach ulegają one w znacznym stopniu hydrolizie. Wskutek tego powstaje wolny wodorotlenek amonowy, który rozkłada się samorzutnie na amonjak i wodę, np.:



C. Najważniejszą z soli amonowych jest niewątpliwie *siarczan amonu*, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, otrzymywany technicznie w wielkich ilościach w gazowniach oraz koksowniach przez pochłanianie amonjaku, oddestylowanego z wód pogazowych lub otrzymanego syntetycznie, w surowym kwasie siarkowym. Jest to sól bezbarwna, krystalizuje w słupach rombów, topi się w temperaturze 140° i bardzo łatwo rozpuszcza się w wodzie. W temperaturze pokojowej 1 część soli rozpuszcza się w 2 częściach wody, a w temperaturze 100° w 1 części wody. Światowa produkcja siarczanu amonowego wynosiła w r. 1912 przeszło 1 300 000 tonn, a w ostatnich latach przewyższyła 1 500 000 tonn. Głównymi producentami były Niemcy (490 000 tonn), dalej Anglja (440 000 tonn) oraz Stany Zjednoczone (327 000 tonn). Sól ta znalazła zastosowanie praktyczne przeważnie w rolnictwie, jako nawóz azotowy. Działa ona wprawdzie mniej intensywnie od saletry amonowej, ale zato w ciągu dłuższego okresu czasu.

W ostatnich czasach poczęto otrzymywać (Badeńska Fabryka Aniliny i Sody, Mościcki) siarczan amonu, działając na sproszkowany gips nasyconym wodnym roztworem węglanu amonowego. Reakcja ta przebiega w myśl równania:



Przebieg jej polega na tem, że węglan wapniowy jest nieco trudniej rozpuszczalny w wodzie od gipsu.

D. Z innych soli amonowych, mających nieco szersze zastosowanie praktyczne, zasługuje na uwagę *chlorek amonu*,