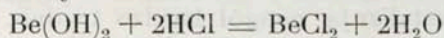


1 kg) — w nadzwyczaj cienkich blaszkach, które 17 razy łatwiej przepuszczają promienie Roentgena, niż blaszki glinowe. Jest to metal lekki o gęstości $d = 1,84$, barwy srebrzysto-białej, trudnotopliwy ($t_k = 128,5^\circ$) twardy jak szkło, kowalny, dający się z łatwością walcować. Charakterystyczna 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.

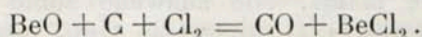
C. *Tlenek berylu*, BeO jest to lekki proszek niestapiający się w płomieniu wodorowym. Otrzymuje się go przez prażenie węglanu BeCO_3 lub siarczanu BeSO_4 , które łatwo rozkładają się w wyższych temperaturach.

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:



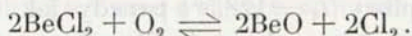
Łatworozpuszczalny w kwasach i zasadach jest tylko *świeżo strącony* wodorotlenek berylu. Po pewnym czasie osad wodorotlenku berylu »starzeje się«, czyli ulega pewnej przemianie, na skutek której traci powoli zdolność rozpuszczania się, nawet w stężonych kwasach.

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:

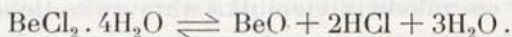


Chlorek berylu sublimuje i wydziela się na zimnych ścianach rury w postaci białego proszku krystalicznego. Jest on łatwo-

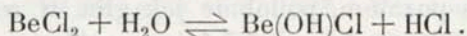
topliwy, dymi w wilgotnem powietrzu wskutek odszczepiania wolnego chlorowodoru, podczas prażenia zaś w powietrzu utlenia się, wydzielając chlor:



Z wodnych roztworów krystalizuje wodzian $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ulegający podczas ogrzewania rozkładowi:



Bezwodny chlorek berylu rozpuszcza się w spirytusie i eterze. W wodnych roztworach jest on zhydrolizowany: dlatego podczas odparowywania roztworu wydziela się jako chlorek zasadowy:



F. Węglan berylu, BeCO_3 , trudnorozpuszczalny w wodzie, wypada od dodania węglanów potasowców do roztworów soli berylu. Rozpuszcza się w nadmiarze węglanu amonu. W roztworach wodnych bardzo łatwo ulega hydrolizie ze względu na słabość $\text{Be}(\text{OH})_2$ jako zasady. Podczas ogrzewania łatwo ulega dysocjacji na tlenek berylu i dwutlenek węgla.

G. Z innych soli berylu zasługuje na wzmiankę *siarczan* $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ łatworozpuszczalny w wodzie, wodne roztwory którego są w mniejszym stopniu zhydrolizowane niż roztwory chlorku berylu. Roztwory te rozpuszczają znaczne ilości wodorotlenku berylu, tworząc sole zasadowe.

Sole berylu krystalizują naogół bardzo trudno. Wykazują one ponadto dążność do tworzenia soli zespolonych z zespolonemi anjonami w większym stopniu aniżeli sole magnezu.

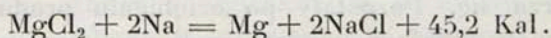
3. M A G N E Z. Mg

A. Historia. Związki magnezu są bardzo rozpowszechnione w przyrodzie, mimo to jednak chemicy dość późno zwrócili na nie uwagę. Sól gorzką, czyli siarczan magnezu, odkrył pierwszy N. Grey w r. 1695 w wodzie mineralnej z Epsom. Później stwierdzono występowanie tej soli w wodzie morskiej i stosowano w lecznictwie zasadowy węglan magnezu, jako t. zw. »magnezję białą«. Nie zdawano sobie jednak sprawy z istoty i charakteru tych związków i nie odróżniano ich od związków wapnia. Dopiero w r. 1755 Joseph Black wykazał, że t. zw. *magnesia alba* jest węglanem ziemi alkalicznej,

mylnie utożsamianej ze zwykłym wapniem. Nazwał ją magnezją. Związki magnezu zbadał dokładnie Bergmann w r. 1775.

B. Występowanie. Skorupa ziemska (litosfera) zawiera 2,24% magnezu, przeważnie pod postacią glinokrzemianów, węglanów i siarczanów, hydrosfera zaś — 0,14%. Głównymi minerałami magnezowymi, wchodzącymi w skład skał plutonicznych i wybuchowych, są: oliwin $2\text{MgO} \cdot 2\text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$, talk $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, serpentyn, $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oraz pianka morska, $2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. W skład skał uwarstwionych pochodzenia morskiego wchodzi magnez pod postacią dolomitu, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ oraz magnezytu, MgCO_3 . W złożach soli morskich występują minerały magnezowe: bischoffit $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, karnalit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kainit $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, kizeryt $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, schönit $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oraz inne.

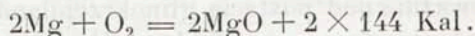
G. Magnez metaliczny. W stanie wolnym magnez został otrzymany poraz pierwszy przez Davy'ego i Bussy'ego przez działanie potasu na chlorek magnezu. Dawniej otrzymywano go technicznie przez działanie sodu na bezwodny stopiony chlorek magnezu. W tym celu stapiano w tyglu chlorek magnezu z niewielką ilością chlorku sodu oraz fluorku wapnia, w celu obniżenia temperatury topnienia, — a następnie do stopionego i silnie przegrzanego stopu dodawano stopniowo sód. Reakcja przebiega według równania:



Otrzymany w ten sposób surowy magnez poddaje się następnie destylacji i przeróbce na drut lub wstęgi. W ostatnich latach zaczęto otrzymywać magnez metodą elektrolityczną, polegającą na elektrolizie stopionego odwodnionego karnalitu, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$; otrzymany w ten sposób surowy metal destyluje się w strumieniu wodoru.

Magnez metaliczny jest koloru srebrzystobiałego, topi się w temperaturze 633° i wrze w temperaturze 1120° . Jest on dosyć twardy, a jednocześnie ciągliwy, to też daje się z łatwością wyciągać w druty lub wstęgi. Od potasowców różni się tem, że w wilgotnem powietrzu ulenia się powoli, a w zwykłej temperaturze nie działa na wodę. W temperaturze wrzenia wody działa na nią niezbyt energicznie, reaguje natomiast gwałtownie z przegrzaną parą wodną.

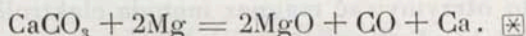
Zapalony w powietrzu spala się gwałtownie z oślepiającym blaskiem, spala się nie tylko w tlenie, ale także w tlenkach azotu i dwutlenku węgla. Przyczyną tego zjawiska jest wielkie ciepło utlenienia magnezu:



Powstający podczas utleniania nielotny tlenek magnezu ogrzewa się przeto do wysokiej temperatury i silnie promieniuje. Światło magnezowe zawiera dużo chemicznie czynnych promieni ultrafioletowych i bywa dlatego używane do oświetlania przedmiotów fotografowanych.

Ze względu na wielkie powinowactwo do tlenu oraz bardzo dużą prężność roztwórczą, magnez metaliczny wytrąca większość metali z wodnych roztworów ich soli (np. *Zn, Fe, Cd, Sn, Pb, Cu, Ag* i inne). W wysokich temperaturach redukuje tlenki oraz węglany wszystkich innych metali, nawet tlenki glinu, boru oraz krzemionkę SiO_2 . Jest on zatem w temperaturach wysokich jednym z najsilniejszych środków redukcyjnych.

⊗ Procesy odtleniania, wywoływane przez działanie magnezu, są bardzo egzotermiczne, co można wykazać w następującym doświadczeniu. Sproszkowany węglan wapnia miesza się z proszkiem magnezu: mieszaninę zapala się w jednym miejscu za pomocą płomienia palnika bunsenowskiego. Reakcja prędko rozszerza się w całej masie mieszaniny, która pod jej wpływem rozżarza się. Pozostały po oziębieniu produkt reakcji zawiera wapień, rozkłada bowiem wodę na zimno, wydzielając wodór, czego magnez nie czyni. Reakcja odtlenienia odbywa się więc w tym przypadku podług następującego równania:



Powinowactwo magnezu względem chlorowców oraz innych metaloidów jest mniejsze od powinowactwa do tlenu; zapalony, spala się jednak w atmosferze chloru oraz w parach bromu.

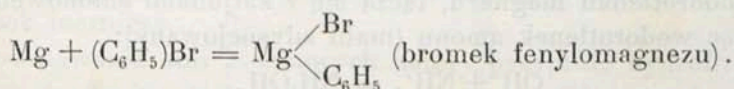
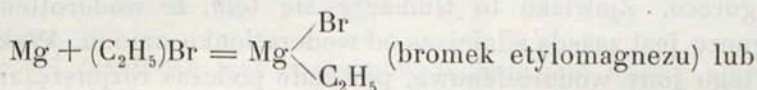
⊗ Magnez bardzo łatwo rozpuszcza się w wszystkich kwasach: nie tylko w mocnych kwasach nieorganicznych, ale nawet w najsłabszych organicznych, np. w rozcieńczonym kwasie octowym. Szybkość rozpuszczania się magnezu w kwasach jest wprost proporcjonalna do stężenia kwasu i zależy od temperatury w mniejszym stopniu, niż szybkość reakcyj chemicz-

nich w ogólności (por. t. I, str. 408). Stosownie do poglądów Nernsta szybkość reakcji *chemicznej* na granicy dwóch faz jest w tym przypadku tak wielka, że nie podlega mierzeniu. Ogólna zaś szybkość procesu rozpuszczania się magnezu jest uwarunkowana jedynie szybkością *dyfuzji* świeżego kwasu do powierzchni płytki. Podług teorii Nernsta, zwanej teorią »dyfuzyjną«, reakcja odbywa się w bardzo cienkiej warstwie »przylegającej« do płytki. W warstewce tej stężenie kwasu zmienia się w sposób ciągły od zera (stężenie kwasu na granicy fazy stałej) do c , (gdzie c = stężeniu kwasu w całej masie roztworu). Szybkość rozpuszczania się magnezu daje się wówczas wyrazić równaniem:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{\delta} c,$$

w którym stosunek $\frac{dx}{dt}$ oznacza szybkość rozpuszczania się (mierzoną przez ilość wodoru, wydzielonego w jednostce czasu), D —współczynnik dyfuzji, δ —grubość warstewki »przylegającej« do metalu, i c —stężenie kwasu. Wzór powyższy zgadza się ze wzorem, wyprowadzonym doświadczalnie przez J. J. Boguskiego. Z pomiarów szybkości wypada, że grubość warstewki »przylegającej« wynosi w 25°: 0,003–0,005 cm. Zależy ona m. i. od szybkości mieszania kwasu. ☒

☒ Magnez działa energicznie na pochodne chlorowcowe związków *organicznych*, szczególnie w obecności nieznacznych ilości jodu. Powstają wówczas rozmaite związki *magnezoorganiczne*, odkryte i zbadane przez Grignarda, np:



Związki te odznaczają się wybitną zdolnością do rozmaitych reakcyj i stosowane są z tego względu do wielu syntez w preparatyce organicznej (reakcje Grignarda). ☒

☒ Magnez stosuje się w »pirotechnice« do wyrabiania rakiet i sygnałów ogniowych, w fotografii zaś do otrzymywania

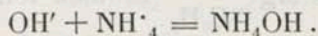
t. zw. zdjęć błyskawicznych. W tym celu spala się wstęgę magnezową z pewną określoną szybkością, — lub też zapala się (zdaleka!) mieszaninę 2 części KClO_3 z 1 częścią proszku Mg , która spala się z wybuchową szybkością. ☒

☒ W metalurgji magnez używa się w charakterze środka redukcyjnego do oddleniania resztek tlenków, zawartych w stopionych metalach. ☒

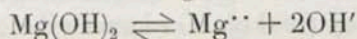
☒ Pozatem stosuje się go do stopów z glinem, odznaczających się małym ciężarem właściwym (»magnalium«). ☒

D. Tlenek i wodorotlenek magnezu. Tlenek magnezu otrzymać można przez spalanie magnezu metalicznego, lub przez prażenie wodorotlenku, węglanu, azotanu, a nawet siarczanu magnezu. Występuje on również w przyrodzie jako minerał zwany peryklazem. Tlenek, otrzymany przez spalanie magnezu, jest to lekki biały proszek, nie stapiający się nawet w płomieniu wodorowym. Jego temperatura topnienia wynosi 2800° . Jednakże w temperaturze około 1400° prężność pary tlenku magnezu jest tak znaczna, że po dłuższem ogrzewaniu w tej temperaturze osadza się on na chłodnych ściankach naczyń w postaci kryształów peryklazu (MgO).

Z wodą tlenek magnezu tworzy wodorotlenek: $\text{Mg}(\text{OH})_2$, trudnorozpuszczalny w wodzie. Roztwory jego wykazują pomimo znacznego rozcieńczenia wyraźną reakcję alkaliczną. Wodorotlenki potasowców i wapniowców oraz wodorotlenek amonowy strącają z wodnych roztworów soli magnezowych galaretowaty osad wodorotlenku magnezu, rozpuszczający się z łatwością w rozcieńczonych kwasach na zimno. Rozpuszcza się on też na zimno w amoniaku, a w roztworach soli amonowych na gorąco. Zjawisko to tłumaczy się tem, że wodorotlenek magnezu jest zasadą silniejszą od wodorotlenku amonu. Wskutek tego jony wodorotlenowe, powstałe podczas rozpuszczania się wodorotlenku magnezu, łączą się z kationami amonowemi, tworząc wodorotlenek amonu (mało zdysocjowany):

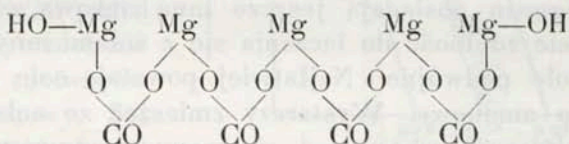


Wskutek znikania jonów wodorotlenowych z roztworu następuje przesunięcie się równowagi:

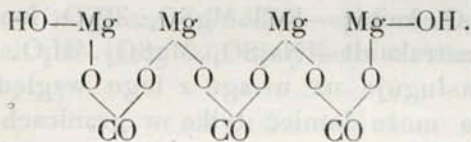
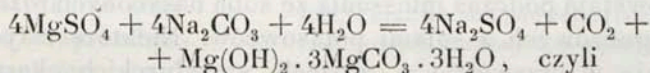


w prawą stronę równania, t. j. następuje zwiększenie stężenia jonów Mg'' przez dalsze rozpuszczanie się $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Naogół jednak wodorotlenek magnezowy jest zasadą znacznie słabszą zarówno od wodorotlenków potasowców, jak i od wodorotlenków pozostałych wapniowców. Wodne roztwory soli magnezu wykazują reakcję obojętną, lecz po dłuższym gotowaniu z wodą ulegają częściowej hydrolizie na wolny wodorotlenek magnezu. Wodorotlenek magnezu wykazuje ponadto wyraźną zdolność do tworzenia soli zasadowych, zwłaszcza ze słabymi kwasami. Zdolności tej nie posiadają wodorotlenki potasowców, występuje ona natomiast w wodorotlenku ołowiu $\text{Pb}(\text{OH})_2$, a w słabym stopniu także w wodorotlenku miedzi $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Jeśli zadać na zimno wodny roztwór siarczanu magnezu roztworem sody, strąca się galaretowaty osad zasadowego węglanu magnezu, o składzie wyrażającym się wzorem $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, któremu odpowiada następująca budowa:



Jeszcze bardziej zasadowy węglan otrzymuje się przez strącenie wrzącego roztworu siarczanu magnezu roztworem sody, a mianowicie:



Ta sól zasadowa jest znana powszechnie pod nazwą »magnezji białej« (*»magnesia alba«*) i stosowana w medycynie jako środek leczniczy.

Powstawanie soli zasadowych należy przypisać hydrolitycznemu działaniu wody na tworzące się początkowo sole normalne.

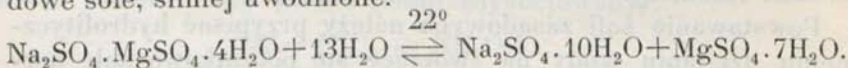
Hydrolityczne działanie wody na sole magnezu widzimy najwyraźniej na przykładzie *chlorku magnezu*. Z wodnych roztworów tej soli krystalizuje podczas ich odparowywania w temperaturach niskich sól sześciowodna: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Jeśli

spróbujemy sól tę odwodnić, ogrzewając ją w temperaturze 106° , to wraz z wodą krystalizacyjną wydzieli się również część chlorowodoru, wskutek czego otrzymamy mieszaninę chlorku magnezu z tlenkiem magnezu, nie rozpuszczającą się całkowicie w wodzie i reagującą alkalicznie.

Bezwodnego chlorku magnezu nie można zatem otrzymać zapomocą zwykłego odparowywania. Natomiast podczas odparowywania roztworów chlorku magnezu, zadanych nadmiarem chlorku amonu, nie wydzieli się wolny chlorowódor, pozostała zaś masa krystaliczna rozpuszcza się całkowicie w wodzie. W tym wypadku otrzymuje się bezwodną sól podwójną $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$, która następnie po ogrzaniu do temperatury około 460° traci całkowicie chlorek amonu i pozostawia stopiony bezwodny chlorek magnezu.

Sole magnezu posiadają jeszcze inną ciekawą właściwość, a mianowicie zdolność do łączenia się z solami innych metali w t. zw. sole podwójne. Najłatwiej powstają sole podwójne magnezowo-amonowe. Wystarczy zmieszać ze sobą stężone roztwory siarczanu magnezu i siarczanu amonowego, by wydzieliła się sól podwójna: $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, rozpuszczająca się w nadmiarze roztworu siarczanu amonu. Podobne sole podwójne zarówno z anjonami jednoimiennymi jak i różnoimiennymi powstają podczas mieszania ze sobą nasyconych roztworów soli magnezowych z solami potasowców. Niektóre z tych soli występują w przyrodzie w złożach stassfurckich: karnalit — $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kainit — $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, leonit — $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, astrakanit — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Astrakanit zasługuje na uwagę z tego względu, że w zetknięciu z wodą może istnieć tylko w granicach temperatur od 22 do 71° . Jeśli sproszkowany astrakanit rozrobić niewielką ilością wody w temperaturze poniżej 22° , krzepnie on na twardą masę, pochłaniając wodę, podobnie jak gips i rozpada się na składowe sole, silniej uwodnione:



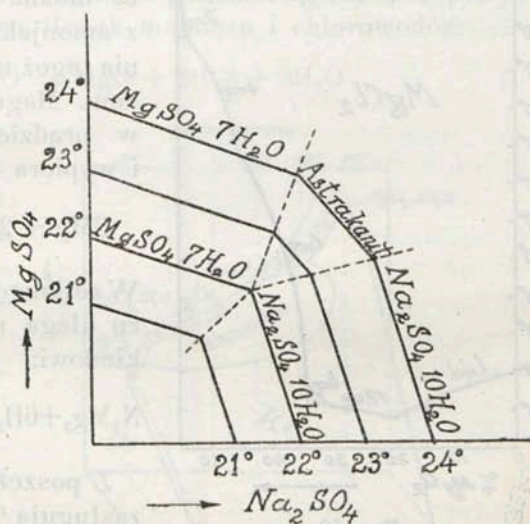
W temperaturach powyżej 22° proces ten nie odbywa się w tych warunkach bowiem astrakanit jest trwały, jakkolwiek w roztworze rozpada się na pojedyncze sole albo ich jony.

Warunki, w których astrakanit może współistnieć powyżej 22° z nasyconymi roztworami, są określone przez roz-

puszczalności astrakanitu i jego soli składowych. Skład roztworów nasyconych obiema solami ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ i $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) jednocześnie oraz roztworów, nasyconych astrakanitem i jedną z jego części składowych w różnych temperaturach, podany jest w tablicy 45 i zobrazowany na wykresie rysunku 49. Liczby, podane w tablicy 45, oznaczają ilości moli bezwodnej soli (wskazanej w nagłówku każdej kolumny) na 100 moli wody.

W temperaturze »przemiany« (22°) skład wszystkich trzech nasyconych roztworów jest jednakowy. Sól podwójna (astrakanit) rozpuszcza się całkowicie dopiero powyżej 30°. Pomiedzy 22° i 25° astrakanit znajduje się w »przedziale przemiany«.

E. ☒ *Azotek magnezu*. Podczas spalania magnezu w powietrzu metal ten łączy się nie tylko z tlenem, lecz również



Rys. 49.

Rozpuszczalności $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ oraz ich soli podwójnej (astrakanitu) w wodzie w różnych temperaturach.

TABLICA 45.

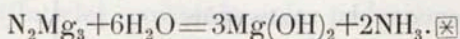
Skład roztworów nasyconych astrakanitem i jego pojedynczymi solami w różnych temperaturach.

Temperatura	Roztwór nasycony $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zawiera:		Roztwór nasycony astrakanitem + $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ zawiera		Roztwór nasycony astrakanitem + $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zawiera	
	Na_2SO_4	MgSO_4	Na_2SO_4	MgSO_4	Na_2SO_4	MgSO_4
18,5°	2,16	4,57	(2,25)	(6,21)	3,41	4,27
22°	2,95	4,70	2,95	4,70	2,85	4,63
	Roztwór nasycony astrakanitem					
24,5°	3,45	3,68	3,45	3,62	2,69	4,76
30°	3,60	3,60	4,58	2,91	2,30	5,31

z azotem. Powstaje wówczas szary proszek o składzie Mg_3N_2 , zwany azotkiem magnezu. Związek ten można uważać za produkt podstawienia wodoru magnezem w amoniaku. Pogląd ten znajduje potwierdzenie w tem, że można go również otrzymać z amoniaku podczas przepuszczania tegoż nad rozżarzonym magnezem. Magnez zapala się wówczas w prądzie gazowego amoniaku i wypiera zeń wodór:

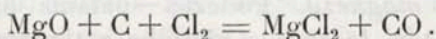


W zetknięciu z wodą azotek magnezu ulega natychmiastowemu rozkładowi:

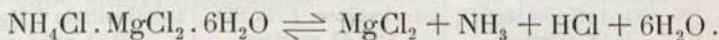


Z poszczególnych soli magnezu zasługują na wzmiankę następujące:

F. Chlorek magnezu, $MgCl_2$, otrzymywany w stanie bezwodnym przez działanie chloru na rozżarzoną do czerwoności mieszaninę tlenku magnezu z węglem:

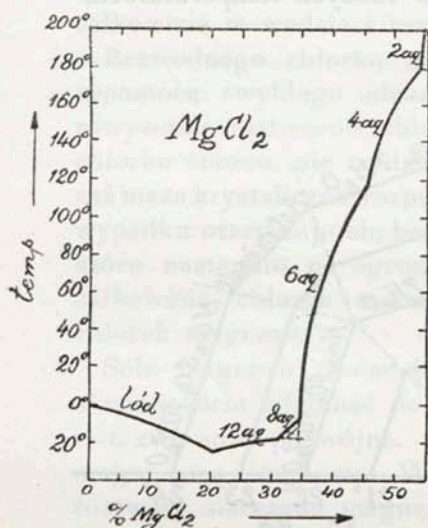


Metoda ta polega na odciąganiu tlenu zapomocą węgla i daje się z dobrym skutkiem stosować do otrzymywania innych chlorków metali w stanie bezwodnym. Jeszcze prościej otrzymuje się, bezwodny chlorek magnezu przez ogrzewanie soli podwójnej:



Otrzymuje się go jako produkt uboczny podczas przeróbki stassfurckich soli potasowych.

Chlorek magnezu krystalizuje w giętkich blaszkach o połysku perłowej masy, bardzo łatwo rozpuszcza się w wodzie i w bezwodnym alkoholu etylowym w niektórych cieczach organicznych, acetonie i t. p.

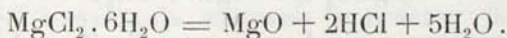


Rys. 50.

Krzywa krzepnięcia układów złożonych z $MgCl_2 + H_2O$.

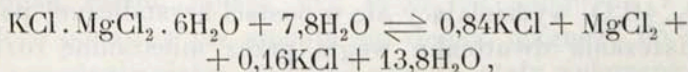
Z wodnych roztworów chlorek magnezu krystalizuje zależnie od temperatury z różną zawartością wody krystalizacyjnej. Warunki występowania tych sześciu soli wodnych ilustruje załączony wykres (rys. 50).

Sześciowodny chlorek magnezu podczas ogrzewania powyżej 100° rozkłada się na tlenek magnezu i chlorowódór:



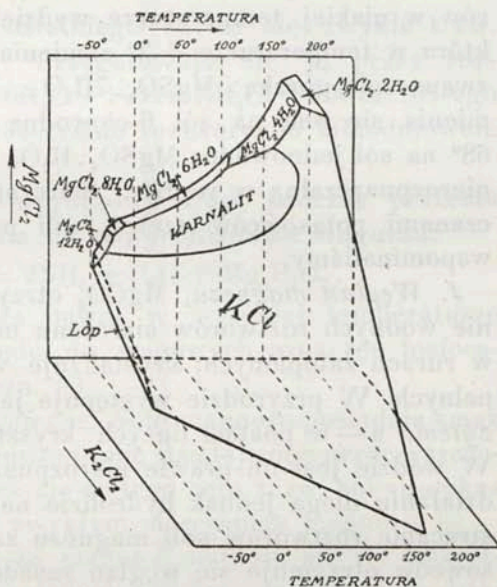
Rozkład ten jest bardzo ważny, na tej drodze bowiem otrzymuje się obecnie znaczne ilości chlorowodoru, dostarczane dawniej jako uboczny produkt fabrykacji sody metodą Leblanca.

G. Karnalit, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ występuje w dużych ilościach w stassfurckich złożach soli potasowych i stanowi jeden z głównych ich składników. W obecności wody rozkłada się, wydzielając w stanie stałym czysty chlorek potasu. W temperaturze 25° rozkład ten zachodzi według następującego równania:



z którego wynika, że w warunkach tych wydziela się 84% zawartego w karnalicie chlorku potasu w stanie stałym. Na tym właśnie procesie opiera się techniczne otrzymywanie chlorku potasu z karnalitu.

H. Bromek magnezu, MgBr_2 . Ważny jest z tego względu, że występuje w stassfurckich złożach solnych pod postacią soli podwójnej $\text{KBr} \cdot \text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, izomorficznej z karnalitem

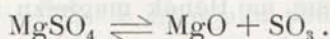


Rys. 51.

Równowaga pomiędzy karnalitem i jego składnikami (KCl , MgCl_2 , H_2O) w układzie trójwymiarowym podł. van't Hoffa.

i stale mu towarzyszącej. Stanowi on obecnie główne źródło techniczne bromu.

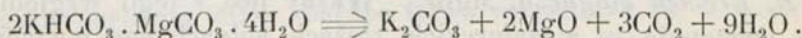
I. *Siarczan magnezu bezwodny*, MgSO_4 otrzymuje się z soli wodnych przez ogrzewanie ich w temperaturze 200° . W temperaturze białego żaru rozkłada się na tlenek magnezu i trójtlenek siarki:



W wodzie rozpuszcza się bardzo powoli. Z wodnych roztworów w niskiej temperaturze wydziela się sól: $\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, która w temperaturze $+2^\circ$ zamienia się na sól siedmiowodną, zwaną solą gorzką: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. W temperaturze $48,3^\circ$ zamienia się ona na sól 6-ciowodną $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a powyżej 68° na sól jednowodną $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, zwaną kizerytem, prawie nierozpuszczalną w wodzie. Siarczan magnezu tworzy z siarczanami potasowców szereg soli podwójnych, o których już wspominaliśmy.

J. *Węglan magnezu*, MgCO_3 otrzymuje się przez ogrzewanie wodnych roztworów siarczanu magnezu z węglanem sodu w rurach zatopionych; krystalizuje w romboedrach heksagonalnych. W przyrodzie występuje jako minerał zwany *magnezytem*, a — w postaci dużych kryształów — *szpatem górskim*. W wodzie jest on prawie nierozpuszczalny, po dłuższym jej działaniu ulega jednak hydrolizie na węglan zasadowy. Przez strącanie roztworów soli magnezu zapomocą węglanów potasowców otrzymuje się węglan zasadowy o składzie $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, zwany »magnesia alba« i stosowany w medycynie jako środek leczniczy.

Węglan magnezu, podobnie jak i inne sole magnezowe, posiada zdolność do tworzenia soli podwójnych. Na szczególną uwagę zasługuje kwaśny węglan potasowo-magnezowy $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, wydzielający się w postaci krystalicznej podczas przepuszczania dwutlenku węgla przez mieszaninę roztworu chlorku potasu z zawieszonym w niej węglanem magnezu. Sól ta jest ważna pod względem technicznym z tego względu, że podczas prażenia zamienia się na mieszaninę węglanu potasu z tlenkiem magnezu, z której wyługowuje się wodą węglan potasu



Na tej reakcji polega techniczne otrzymywanie potażu z chlorku potasu.

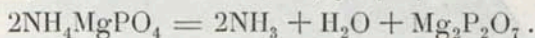
⊗ K. Sole magnezowe tworzą z roztworem kwaśnego fosforanu sodu, NaH_2PO_4 i w obecności nadmiaru chlorku amonu i amonjaku krystaliczny osad *fosforanu amonowo-magnezowego*:



Jest to sól podwójna, trudnorozpuszczalna w wodzie, nadająca się wskutek swej trudnorozpuszczalności do jakościowego i ilościowego oznaczania zarówno *magnezu*, jakoteż *kwasu fosforowego*. ⊗

⊗ Do oznaczania tego ostatniego używa się zwykle t. zw. »mikstury magnezowej«. Przygotowuje się ją przez rozpuszczenie: 100 cz. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 140 cz. NH_4Cl + 700 cz. 10%-ego NH_3 w 1500 cz. H_2O i przesączenie roztworu po kilkodniowym odstaniu się. ⊗

⊗ Fosforan amonowo-magnezowy traci podczas prażenia wodę i amonjak i zamienia się w *pyrofosforan magnezu*:



Ta ostatnia sól jest trwała nawet w wysokiej temperaturze i nadaje się z tego względu do wagowych oznaczeń fosforanów, zarówno jak magnezu. ⊗

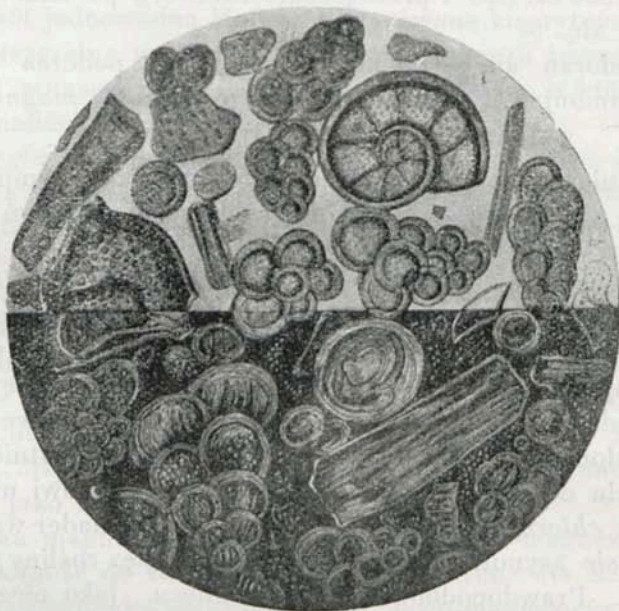
⊗ L. *Działanie fizjologiczne*. Sole magnezu posiadają smak wybitnie gorzki. Użyte wewnętrznie działają one przeczyszczająco. W medycynie używa się do tego celu t. zw. sól »gorzką« albo »angielską«, będącą zwykłym siarczanem magnezu. ⊗

⊗ Oddawna wiadomo, że magnez znajduje się we wszystkich zielonych roślinach. Jednak dopiero w ostatnim dziesięcioleciu dowiedzione zostało, że magnez stanowi niezbędny składnik *chlorofilu*, i że, jako taki, odgrywa nader ważną rolę w procesie asymilacji dwutlenku węgla przez rośliny (por. t. I, str. 311). Prawdopodobnie sole magnezu, jako niezbędnego składnika roślin, muszą być przez nie pobierane z gleby. W Peru oddawna już stosuje się tlenek magnezu do sztucznego nawożenia gleby. Podobne próby zostały wykonane w najnowszych czasach w Europie, lecz wyniki ich są dotąd sporne. ⊗

4. WAPŃ, Ca.

A. *Występowanie*. Wapń należy do pierwiastków bardzo rozpowszechnionych. Skorupa ziemską zawiera według obliczeń Clarke'a przeciętnie 3,22% wapnia pod postacią różnych

solu, przeważnie krzemianów, glinokrzemianów, węglanów i siarczanów. W szczególności skały plutoniczne zawierają 4,83% tlenku wapnia, CaO , związanego z krzemionką i gliną, skały osadowe, t. zw. wapienie zawierają do 42,62% tlenku wapnia, związanego z dwutlenkiem węgla. Najważniejszymi związkami mineralnymi wapnia są: węglan, CaCO_3 , występujący w przyrodzie w olbrzymich złożach jako wapień, kreda, marmur, szpat oraz aragonit, dalej węglan podwójny, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, występujący jako dolomit, następnie siarczan, CaSO_4 , występujący pod postaciami gipsu i anhydrytu, wreszcie fluorek, CaF_2 — jako fluoryt oraz ortofosforan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — jako apatyt.



Rys. 52.

Kreda odszlamowana pod mikroskopem.

Pozatem związki wapnia znajdują się w znacznych ilościach w roślinach i w zwierzętach. Ponieważ wiele związków wapnia należy do trudnorozpuszczalnych w wodzie (np. fosforan, węglan i inne), przeto stanowią one główną część składową organów usztywniających: szkieletów, kończyn i t. p. oraz części, mających na celu obronę organizmu od wrogów zewnętrznych: muszli, skorup, koralu. Węglan wapnia stanowi główny skład-

nik skorup jaj. Pokłady kredy, będącej również niemal czystym węglanem wapnia, powstały z resztek drobnych muszel pierwotniaków, postać których można rozpoznać pod mikroskopem (por. rys. 52). W podobny sposób powstały też skały wapienne ze skorup przedhistorycznych roślin i zwierząt, osadzonych na dnie mórz i oceanów w postaci szlamu. W wyższych organizmach natomiast znajdujemy fosforan wapnia w składzie kości oraz fluorek wapnia w zębach kręgowców.

B. Wapń metaliczny. W stanie metalicznym wapń został otrzymany poraz pierwszy przez H. Davy'ego przez elektrolizę stałego wodorotlenku wapniowego, Ca(OH)_2 , przy użyciu katody rtęciowej. Z otrzymanego w tych warunkach amalgamatu Davy oddestylował rtęć i otrzymał wapien. Obecnie duże ilości metalicznego wapnia produkuje się w Bitterfeldzie w Niemczech zapomocą elektrolizy stopionego chlorku wapnia z małą domieszką fluorku wapnia jako topnika.

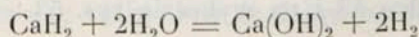
Wapń jest to metal srebrzysto-biały, niezbyt twardy o wyraźnej budowie krystalicznej. Na powietrzu utlenia się bardzo szybko, jednak tylko powierzchownie.

Pod względem chemicznym jest on bardzo czynny, zwłaszcza w temperaturach wyższych. Z suchym powietrzem w temperaturze zwykłej prawie zupełnie nie reaguje, podczas ogrzewania natomiast spala się dość szybko. W wysokiej temperaturze reaguje on energicznie z gazami, np. z H_2 , Cl_2 , Br_2 , ... HCl , H_2S , NO_2 , CO_2 , NH_3 , N_2 i t. p. Z wodą oraz z alkoholami reaguje już w zwykłej temperaturze bardzo powoli. W wysokiej temperaturze redukuje wiele tlenków trwałych, np. SO_2 , P_2O_5 , SiO_2 i t. p.

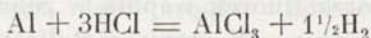
Wapń tworzy przeważnie związki typu CaX_2 , w których występuje jako pierwiastek dwuwartościowy, znane są jednak również związki wapnia jednowartościowego, ogólnego typu CaX , jak np. CaCl , CaF , CaJ , Ca_2O ; połączenia te są jednak niezbyt trwałe.

Ze związków wapnia zasługują na uwagę ze względów teoretycznych, bądź praktycznych następujące:

C. Wodorek wapnia, CaH_2 , otrzymywany przez działanie wodoru na wapń metaliczny w temperaturze czerwonego żaru. Związek ten jest białą substancją krystaliczną, rozkłada się energicznie pod działaniem wody oraz kwasów, wydzielając wodór:



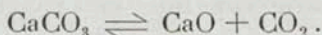
Na tym rozkładzie wodoru wapnia, zwanego hydrolitem, polega jego zastosowanie w aeronautyce do otrzymywania wodoru do napełniania balonów. Z przytoczonych wyżej równań rozkładowych wynika, iż z 1 mola wodoru wapnia otrzymuje się 2 mole, czyli 44,84 litry wodoru, zatem z 1 kg CaH_2 — 1,068 m³ wodoru. Wprawdzie przez rozpuszczanie glinu metalicznego w kwasach, np. w kwasie solnym



można otrzymać z 1 kg metalu — 1,204 m³ wodoru, jednak reakcja ta przebiega znacznie wolniej od hydrolitycznego rozkładu wodoru wapnia. Z hydrolitu można z łatwością otrzymać w ciągu godziny do 1500 m³ wodoru.

D. Tlenek wapnia, CaO. W przyrodzie nie spotyka się, jest on bowiem tlenkiem silnie zasadowym i łączy się energicznie z dwutlenkiem węgla, obecnym w powietrzu atmosferycznym. Syntetycznie otrzymuje się go przez spalanie wapnia metalicznego. Technicznie oraz laboratoryjnie otrzymuje się go przez prażenie węglanu wapnia oraz innych soli wapniowych, np. szczawianu, $\text{Ca}(\text{COO})_2$ lub azotanu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Proces wypalania węglanu wapnia jest procesem odwracalnym:



Prowadzi on do stanów równowagi, zależnych wyłącznie od temperatury oraz od prężności gazowego dwutlenku węgla. Z punktu widzenia reguły faz mamy w tym przypadku do czynienia z układem dwuskładnikowym, którego składnikami niezależnymi są tlenek wapnia i dwutlenek węgla. Układ ten jest trójfazowy, zawiera bowiem następujące fazy: węglan wapnia, tlenek wapnia oraz dwutlenek węgla. W myśl reguły faz (t. I, str. 232):

$$S = n + 2 - F = 4 - 3 = 1,$$

układ ten jest jednozmienny, — to znaczy, że każdej temperaturze odpowiada pewna ściśle określona prężność fazy gazowej, — podobnie jak w układach, składających się z cieczy i pary nasyconej jednej substancji. Pierwsze pomiary prężności dysocjacji węglanu wapnia wykonał Le Chatelier w r. 1883. Najdokładniejsze wyniki pomiarów tych, otrzymane zapomocą metody kompensacyjnej przez Andrusowa, podane są w tabelce 43 i na wykresie rys. 53.



TABLICA 46.

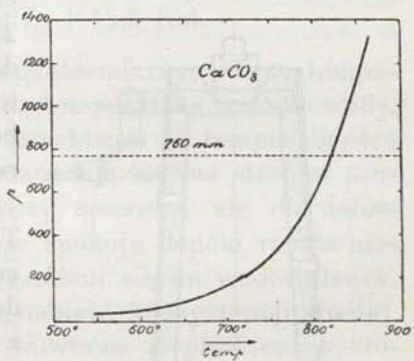
Prężności dysocjacji CaCO_3 podług pomiarów Andrusowa.

temperatura $t_d = 500^\circ \quad 600^\circ \quad 700^\circ \quad 800^\circ \quad 882^\circ \quad 900^\circ \quad 1000^\circ$
 prężność $p_d = 0,15 \quad 2,98 \quad 31,2 \quad 208 \quad 760 \quad 984 \quad 3576 \text{ mm } \otimes$

Z danych liczbowych oraz z załączonego wykresu wynika, że prężność dysocjacji węglanu wapnia osiąga wartość 1 atmosfery w temperaturze około 812° . Wystarczy przeto prażyć węglan wapnia w temperaturze $820-840^\circ$, aby go całkowicie rozłożyć na tlenek wapnia. W przemyśle, podczas wypalania wapieni na wapno palone w piecach szachtowych, stosuje się zazwyczaj nieco wyższą temperaturę w celu przyspieszenia przebiegu procesu rozkładowego.

⊗ Na rys. 54 przedstawiony jest przekrój pieca, przeznaczonego do »wypalania wapieniaków«. Piec ładuje się z góry mieszaniną rozbitego na kawałki wapienia z węglem. Spalanie węgla daje dostateczną ilość ciepła do podniesienia temperatury wapienia powyżej temperatury dysocjacji i do pokrycia straty ciepła reakcji, która jest endotermiczna. Produkt reakcji, wapno palone usuwa się przez dolne otwory pieca, podczas kiedy dwutlenek węgla, powstający wskutek dysocjacji, uchodzi przez rurę, znajdującą się w górnej części pieca, zostaje następnie sprężany i wprowadzany do butli żelaznych, w których pojawia się na rynku (t. I, str. 306). ⊗

Należy zaznaczyć, że węglan magnezu wykazuje znacznie większą prężność dysocjacji od węglanu wapnia (w temp. 402° : $p = 1 \text{ atm.}$). Prężności dysocjacji węglanu strontu oraz baru są natomiast znacznie mniejsze. Zgodnie z tem węglan magnezu rozkłada się b. łatwo podczas prażenia na tlenek magnezu i dwutlenek węgla już w temperaturze 402° , całkowity rozkład węglanu strontu i baru następuje natomiast dopiero w temperaturach powyżej 1000° , wskutek czego węglany te nie dają się całkowicie rozłożyć na tlenki zapomocą

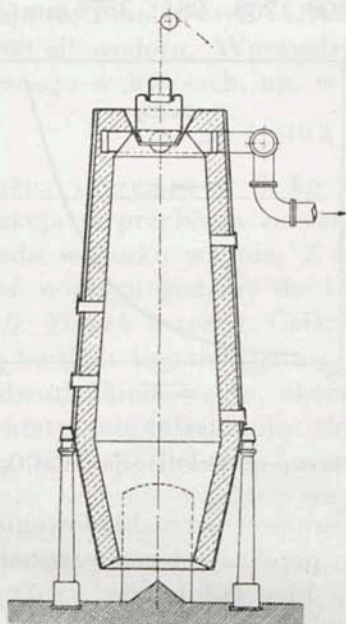


Rys. 53.

Wykres prężności dysocjacji CaCO_3 .

prażenia w tyglach platynowych przy pomocy zwykłych palników gazowych.

Tlenek wapnia otrzymuje się przez prażenie węglanu wapnia pod postacią białej masy bezpostaciowej, bardzo trudnotopliwej. Według najnowszych oznaczeń temperatura topnienia wynosi 2570° . Podczas wolnego ochładzania stopu krystalizuje tlenek wapnia pod postacią niewielkich bezbarwnych sześciątów układu regularnego.



Rys. 54.

Przekrój pieca szachtowego do wypalania wapnia.

E. Wodorotlenek wapnia, $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Tlenek wapnia łączy się bardzo energicznie z wodą, tworząc wodorotlenek $\text{Ca}(\text{OH})_2$, będący jedną z silniejszych zasad mineralnych. Jest to zarazem zasada najtańsza i najdostępniejsza, stosowana w technice na wielką skalę pod nazwą »wapna gaszonego«. Wodorotlenek, otrzymywany przez bezpośrednie działanie wody na tlenek wapnia, jest białą plastyczną masą bezpostaciową, tłustą w dotknięciu. Z rozcieńczonych wodnych roztworów krystalizuje on pod postacią kryształów sześciobocznych.

W wodzie jest dosyć trudnorozpuszczalny. Rozpuszczalność jego zmniejsza się ze wzrostem temperatury, jak wynika z następujących danych liczbowych:

1 litr wody w temp.	0°	10°	20°	50°	100°
rozpuszcza	1,31	1,29	1,26	0,28	0,60 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Jeśli przeto klarowny roztwór wody wapiennej, nasycony w zwykłej temperaturze, ogrzać do wrzenia, to mętnieje on, wydzielając na ściankach naczynia część zawartego w nim wodorotlenku wapnia.

W wyższych temperaturach wodorotlenek wapnia traci wodę i zamienia się na tlenek wapnia. Prężności jego dysocjacji podaliśmy w tabelce 43 na str. 185.