

⊗ Ogniwa stężeniowe nie posiadają zastosowania praktycznego ze względu na małe napięcia, jakie wykazują. Wielka jest natomiast ich doniosłość teoretyczna.

Na podstawie oznaczeń napięć ogniw stężeniowych możemy bowiem przy pomocy wyżej podanego wzoru łatwo obliczyć stężenie jonowe w jednym z elektrolitów, jeżeli stężenie jonowe drugiego elektrolitu jest wiadome. Z tego względu ogniwa stężeniowe stosowane są w analizie (np. do »miareczkowania potencjometrycznego«), w biologii (do oznaczania wykładnika wodorowego p_H roztworów biologicznych, por. t. I, str. 260), wreszcie w chemii fizycznej do oznaczania stopnia dysocjacji pewnych słabych elektrolitów (np. wody, jak podano na str. 259 t. I-go), soli zespolonych i innych). ⊗

4. K A D M Cd.

A. *Występowanie i otrzymywanie.* Kadm Cd, odkryty w r. 1827 przez Strohmeyera, należy do rzędu metali dość rzadkich. Zazwyczaj towarzyszy on złożom rud cynkowych, zwłaszcza blendzie i galmanowi, które zawierają przeważnie od 1% do 5% Cd. Otrzymuje się go zazwyczaj w hutach cynkowych jako produkt uboczny, dający się łatwo oddzielić od cynku dzięki temu, że jest on znacznie lotniejszy. Temperatura wrzenia cynku wynosi bowiem 905° , kadmu zaś 767° , wobec czego cała ilość kadmu, zawartego w rudzie cynkowej, nagromadza się w pierwszych frakcjach pyłu cynkowego. Światowa produkcja kadmu metalicznego wynosiła przed wojną 45000 kg., z czego na Górnym Śląsku wyprodukowano 43000 kg., czyli około 90%.

B. *Własności fizyczne i chemiczne.* Kadm jest metalem białym, silnie błyszczącym, dość plastycznym i tak miękkim, że z łatwością daje się krajać. Aczkolwiek jego temperatura wrzenia wynosi 767° , to jednak paruje on w sposób widoczny już w temperaturze 300° , a w próżni nawet w temperaturze 156° . Topi się w $320,9^\circ$.

⊗ Ciężar cząsteczkowy kadmu w stanie pary, oznaczony przez Deville'a z gęstości pary w temperaturze 1040° , wynosi 114,1, — t. j. prawie tyle, ile wynosi ciężar atomowy kadmu ($At = 112,4$). Para kadmu zawiera więc pojedyncze atomy, podobnie jak pary innych metali. ⊗

⊗ Koloidalny roztwór kadmu można otrzymać metodą Brediga przez rozpylanie metalu pod wodą w łuku elektrycznym. Otrzymuje się zół, zabarwiony na ciemno brunatny kolor, dość trwały w zamkniętych naczyniach. ⊗

⊗ Kadm stosuje się w normalnych ogniwach Westona (por. str. 412). Sam kadm topi się łatwo i tworzy jeszcze łatwiej topliwe stopy z innymi metalami (n. p. stop Wooda, zawierający 7 cz. Bi, 4 cz. Pb, 2 cz. Sn. i 1-2 cz. Cd., topi się w 70°). ⊗

⊗ Chemicznie czysty kadm, podobnie jak cynk, nie rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach mineralnych, w stężonych zaś kwasach rozpuszcza się bardzo powoli. Szybkość rozpuszczania się kadmu wzrasta w sposób nagły zarówno w miarę wzrostu stężenia kwasu, jakoteż i w miarę wzrostu temperatury. Zależność szybkości rozpuszczania się $\left(\frac{dv}{dt}\right)$ od stężenia kwasu (c) daje się wyrazić w tym przypadku zapomocą równania czwartego stopnia:

$$\frac{dv}{dt} = K \cdot c^4.$$

W kwasie azotowym kadm rozpuszcza się, wydzielając tlenki azotu, azot i amonjak. Roztwory wodorotlenków potasowców prawie zupełnie nań nie działają (tem właśnie kadm różni się od cynku). W związkach chemicznych kadm występuje wyłącznie jako pierwiastek dwuwartościowy. Sole kadmu są w wodnych roztworach w małym stopniu zdysocjowane na jony, ponieważ tworzą one jony zespolone. Tylko azotan kadmu jest w wodnych roztworach w znacznym stopniu zdysocjowany podobnie jak większość soli mineralnych. ⊗

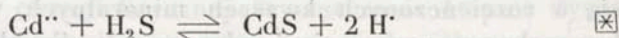
⊗ *C. Tlenek kadmu*, CdO powstaje przez spalenie kadmu albo przez prażenie soli kadmowych. Jest to brunatny nietopliwy proszek, łatworozpuszczalny w kwasach. W wilgotnem powietrzu przyciąga on powoli dwutlenek węgla i zamienia się na biały węglan kadmu CdCO_3 . ⊗

⊗ *D. Wodorotlenek kadmu*, Cd(OH)_2 otrzymuje się zazwyczaj przez działanie wodorotlenków potasowców na roztwory soli kadmowych, jako biały osad bezpostaciowy, nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika (czem różni się od wodorotlenku cynku). Rozpuszcza się on natomiast łatwo w nadmia-

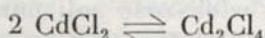
rze amonjaku, tworząc jedną z soli zespolonych, o których niżej będzie mowa. ☒

☒ *E. Siarczek kadmu*, CdS powstaje podczas działania siarkowodoru na sole kadmu, jako ciężki osad żółtego koloru. Dzięki jaskrawemu zabarwieniu używany jest jako farba w malarstwie. Ceni się ją szczególnie z tego względu, że nie czernieje ona pod wpływem siarkowodoru, jak inne farby, n. p. ołowiowe. ☒

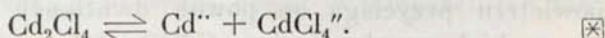
☒ Siarczek kadmu rozpuszcza się w stężonych kwasach wskutek odwracalności równania:



☒ *F. Chlorek kadmu*, CdCl₂ otrzymuje się w bezwodnym stanie przez prażenie kadmu w strumieniu chloru. Przez rozpuszczanie kadmu, tlenku kadmu lub węglanu kadmu w kwasie solnym powstaje wodzian, CdCl₂ · 2H₂O. Bezwodny chlorek kadmu topi się powyżej 500° i łatwo rozpuszcza się w wodzie a nawet w pewnych organicznych rozpuszczalnikach, n. p. w alkoholach metylowym i etylowym, w acetonie, w octanie etylu, w uretanie i innych. Roztwory chlorku kadmu, zarówno jak i innych soli kadmowych przewodzą prąd elektryczny. Są one więc elektrolitami. Pomimo to wykazują one w roztworze wodnym normalne ciężary cząsteczkowe, a często nawet ciężary większe od normalnych. Badania przenoszenia jonów soli kadmowych pod wpływem prądu elektrycznego dowiodły, że kadm w roztworach tych wędruje ku anodzie. W roztworach jodku kadmu znaleziono nawet ciężar cząsteczkowy CdJ₂ podwójny. Wszystkie te fakty, razem wzięte, dowodzą, że sole kadmowe tworzą w roztworach zespoły n. p.

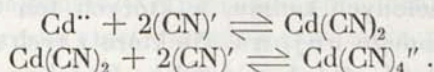


Ta sól podwójna tworzy podczas dysocjacji elektrolitycznej zespolony anjon kadmu według równania:



☒ *G. Jodek kadmu*, Cd₂J₄. Zjawisko polimeryzacji przejawia się w jeszcze większym stopniu we własnościach jodku kadmu. Sól ta jest bowiem słabym przewodnikiem prądu, łatwo rozpuszcza się w cieczach organicznych (nawet w eterze) i nie daje osadu z siarkowodore. Ciężar cząsteczkowy w roztworze odpowiada wzorowi Cd₂J₄. ☒

⊗ *H. Cyjanek kadmu*, $\text{Cd}(\text{CN})_2$ osadza się z roztworu soli kadmu po dodaniu cyjanu potasu w postaci białego osadu, który łatwo rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika:



Powstaje więc w tym wypadku zespolony anjon $\text{Cd}(\text{CN})_4''$, podobny do zespolonego anjonu CdCl_4'' . ⊗

⊗ *I. Węglan kadmu*, CdCO_3 powstaje przez działanie węglanów potasowców na roztwory soli kadmu w postaci białego osadu, który łatwo ulega całkowitej dysocjacji. L. Andrusow oznaczył następujące prężności dysocjacji:

TABLICA 77.
Prężności dysocjacji CdCO_3 w mm Hg.

Temperatura	Ciśnienie CO_2	Temperatura	Ciśnienie CO_2
236°	14,7 mm	329°	458
262	44	344	760
285	108	346	800
319	340,5	353	1010 ⊗

⊗ *K. Siarczan kadmu*, $3 \text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ powstaje przez rozpuszczanie tlenku albo węglanu kadmu w rozcieńczonym kwasie siarkowym; używa się go przeważnie w ogniwach normalnych Westona (por. str. 411). Z wodnego roztworu krystalizuje on w postaci wodzianu o dość złożonym składzie, podanym w nagłówku. Siarczan kadmu tworzy sole podwójne z innymi siarczanami. W roztworach jednak sole te rozpadają się po większej części na ich części składowe. ⊗

⊗ *L. Sole zespolone*. Kadm wykazuje, podobnie jak cynk, wybitną dążność do tworzenia zarówno zespolonych katjonów, jak i zespolonych anjonów. Zespolone katjony powstają przez przyłączenie do jonów Cd^{++} amonjaku, tudzież jego organicznych pochodnych. W roztworach wodnych, zawierających nadmiar amonjaku, powstają przeważnie dwuwartościowe katjony o składzie $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{++}$. Na powstawaniu takich zespolów polega rozpuszczalność w amonjaku wodorotlenku kadmu i innych nierozpuszczalnych w wodzie soli kadmowych. W suchym stanie jednak sole kadmowe pochłaniają znacznie wię-

cej amonjaku, niż to odpowiada wyżej podanemu wzorowi, tworząc sole zespolone o większej ilości cząsteczek NH_3 , np. $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4$, $\text{Cd}(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_2$, $\text{Cd}(\text{NH}_3)_{12}\text{Br}_2$ i t. p. Poza tem istnieje inna kategoria soli zespolonych kadmu, w których ten ostatni wchodzi w skład zespolonego anjonu. Niektóre z tych soli omówiliśmy powyżej, np. Cd_2Cl_4 , Cd_2J_4 , $\text{Cd}_2(\text{CN})_4$. Podobny skład posiadają sole następujące: $\text{K}(\text{CdCl}_3)$, $\text{K}(\text{CdJ}_3)$, $\text{K}_2(\text{CdJ}_4)$, $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ i inne. ☒

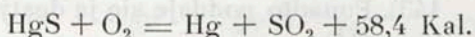
5. R T Ę Ć Hg.

A. *Historja*. Rtęć oraz niektóre związki rtęci, spotykane w przyrodzie, w szczególności cynober, znane były w zamierzchłej starożytności. Wzmianki o otrzymywaniu rtęci z cynobru znajdujemy już u Theofrasta na 300 lat przed erą chrześcijańską. W okresie alchemicznym rtęć była uważana za jeden z zasadniczych pierwiastków materji, za stały składnik wszystkich metali, warunkujący ich połysk, ciągliwość oraz inne cechy »metaliczności«. Z tego też względu odgrywała ona ważną rolę w poglądach alchemików na możliwość transmutacji metali. W wieku XV poznano lecznicze własności zarówno samej rtęci jak i niektórych jej połączeń, co w znacznej mierze przyczyniło się do wczesnego zbadania jej związków. W rozwoju nowoczesnych poglądów chemicznych rtęć odegrała również niemałą rolę, wystarczy bowiem przypomnieć, że Priestley otrzymał poraż pierwszy tlen z tlenku rtęci, a Lavoisier posiłkował się syntezą i rozkładem tlenku rtęci w ugrntowaniu swej teorii procesów spalania.

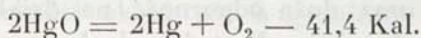
B. *Występowanie*. Rtęć występuje niekiedy w przyrodzie w stanie rodzimym w postaci drobnych kropelek, pojawiających się na powierzchni cynobru, najczęściej jednak spotykamy ją w połączeniu z siarką, jako t. zw. cynober, w postaci czerwonych romboedrycznych kryształów. Najdawniej znane złoża cynobru znajdują się w Almaden w Hiszpanji. Były one eksploatowane już za czasów rzymskich i obecnie dostarczają jeszcze około 30% światowej produkcji rtęci. Dalej idą głośnie pokłady cynobru w Idrji, w Krainie, eksploatowane już w X-em stuleciu. Najbogatsze pokłady cynobru znajdują się w Nowym Almadenie w Kalifornji. Wszystkie te złoża cynobru, występujące w piaskowcach i łupkach albo też w dolomitach i serpentyn-

nach, powstały prawdopodobnie z bijących źródeł gorących, przez rozkład soli złożonej $4\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{HgS}$.

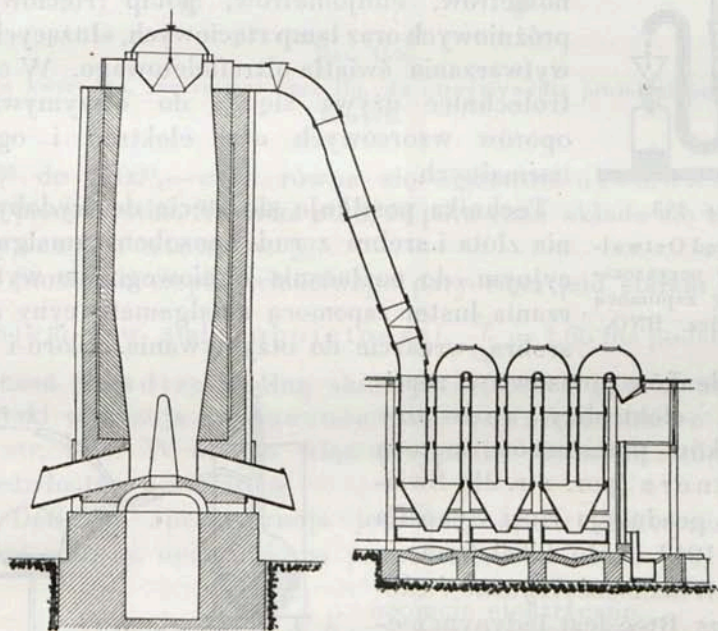
C. Otrzymywanie. Otrzymywanie rtęci metalicznej z cynobru jest jednym z najprostszych procesów chemicznych. Polega ono na prażeniu siarczku rtęci w prądzie powietrza, przyczem zachodzi reakcja:



Tlenek rtęci nie powstaje w tych warunkach, ulega on bowiem już w temperaturze $400 - 600^\circ$ rozkładowi w myśl równania:



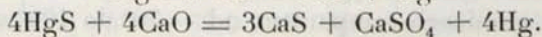
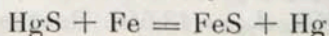
Zatem przez prażenie siarczku rtęci otrzymuje się bezpośrednio rtęć metaliczną w stanie dość czystym. Proces ten jest



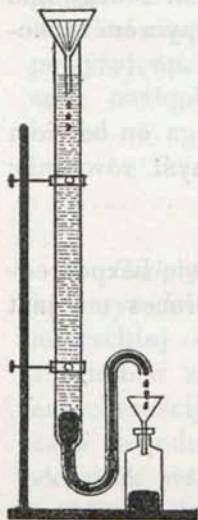
Rys. 142.

Piec do otrzymywania rtęci.

jednak połączony ze znacznymi stratami rtęci, dochodzącymi do 20%. Obecnie destylują przeto cynober z żelazem lub z wapnem palonym w piecach szachtowych zamkniętych:



Rtęć surowa — techniczna — zawiera stale liczne domieszki, z których oczyszcza się ją w laboratoriach chemicznych, przez przepuszczanie w postaci cienkiego strumienia przez wysoką warstwę rozcieńzonego kwasu azotowego, który utlenia wszystkie metale mniej szlachetne (rys. 143). Ponadto poddaje się ją destylacji w próżni (rys. 144).



Rys. 143.

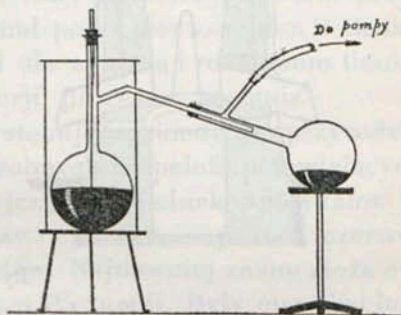
Przyrząd Ostwalda do oczyszczania Hg zapomocą rozcieńcz. HNO_3 .

D. Zastosowania. Ze względu na stan ciekły, małą prężność pary w zwykłej temperaturze oraz dużą odporność na działanie czynników chemicznych, rtęć znalazła szerokie zastosowanie w praktyce laboratoryjnej. Używa się jej do napełniania termometrów, barometrów, manometrów, eudjometrów, pomp (rtęciowych) próżniowych oraz lamp rtęciowych, służących do wytwarzania światła ultrafioletowego. W elektrotechnice używa się ją do otrzymywania oporów wzorcowych oraz elektrod i ogniw normalnych.

Technika posilkuje się rtęcią do wydobywania złota i srebra z rud sposobem amalgamacyjnym, do pozłacania ogniowego, do wytwarzania luster zapomocą amalgamatu cyny albo srebra, wreszcie do otrzymywania chloru i wodorotlenków potasowców zapomocą elektrolizy roztworów chlorków potasowców metodą Castnera (por. str. 91). Światowa produkcja rtęci wynosiła w r. 1913 około 4 300 tonn.

E. Własności fizyczne i chemiczne. Rtęć jest jedynym metalem ciekłym w zwykłej temperaturze, jej temperatura krzepnięcia wynosi: $t_k = -38,85^\circ$, a temperatura wrzenia: $t_w = +357^\circ$. Jest ona ponadto cieczą najcięższą: gęstość jej wynosi

bowiem: $d_0 = 13,5956$, $d_{20} = 13,546$. Rozszerzalność termiczna rtęci jest w granicach temperatur od -20° do 100° wprost pro-



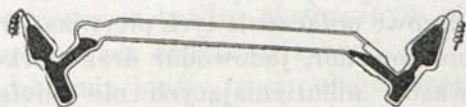
Rys. 144.

Przyrząd Huletta do destylacji Hg w próżni.

porcjonalna do rozszerzalności termicznej gazów, wobec czego wskazania termometrów rtęciowych są w tych granicach temperatur identyczne ze wskazaniami termometru gazowego. Prężność pary rtęci jest wreszcie bardzo mała w temperaturach poniżej 100:

temp.	0°	20°	40°	60°	80°	100°
p w mm.	0,00002	0,0013	0,0063	0,026	0,093	0,285

⊗ Ciężar cząsteczkowy pary Hg, oznaczony na podstawie gęstości pary, wynosi około 200 w granicach temperatur od



Rys. 145.

Lampa kwarcowa, zawierająca parę Hg, do otrzymywania promieni pozafioletowych.

1500° do 1700°,—czyli równa się ciężarowi atomowemu tego pierwiastka. Wynika stąd, że para rtęci składa się z pojedynczych atomów. ⊗

⊗ Stosunek ciepła właściwego pary rtęci pod stałym ciśnieniem i w stałej obojętności, $\frac{c_p}{c_v} = 1,66$ (na podstawie oznaczeń Kundta). Podług »kinetycznej teorii gazów« stosunek taki wykazują wyłącznie gazy jednoatomowe (por. t. I, str. 165). W danym więc przypadku doświadczenie potwierdziło ten postulat. ⊗

⊗ Definicja »praktycznej« jednostki oporu elektrycznego zwanej omem, opiera się na prawie Ohma:

$$\text{natężenie prądu} = K \cdot \frac{\text{napięcie elektryczne}}{\text{opór elektryczny}}.$$

Jednostką natężenia prądu jest »amper«, jednostką napięcia — »volt«. Jednostką oporu jest tak dobrana, aby współczynnik K w prawie Ohma równał się jedności. Tą jednostką (omem) jest opór słupa rtęci o 1 mm² przekroju i o długości 106,3 cm. ⊗

Z innych własności fizycznych rtęci zasługuje na uwagę bardzo małe ciepło topnienia, wynoszące zaledwie 9,83 Kal. oraz ciepło parowania, równe 62,0 Kal. Widmo par rtęciowych jest

ubogie w linie w części widocznej, natomiast bardzo bogate w części ultrafioletowej. Na tej właściwości opiera się zastosowanie rtęci w konstrukcji kwarcowych lamp rtęciowych, stanowiących źródło bardzo intensywnego promieniowania ultrafioletowego.

Suche powietrze nie działa na rtęć w temperaturze zwykłej, natomiast w temperaturach, leżących w pobliżu temperatury wrzenia (357°), utlenia ją powoli na czerwony tlenek, który już w temperaturze 400° rozkłada się zpowrotem na swe części składowe. Z metaloidów fluor, chlor, brom, jod oraz siarka działają na nią już w zwykłej temperaturze. Podobnie zachowują się również wodorowe połączenia tych pierwiastków, np. gazowy chlorowodór, bromowodór, jodowodór oraz siarkowodór.

Roztwory kwasów nieutleniających nie działają naogół na rtęć metaliczną, która zachowuje się odpornie względem rozcieńczonych roztworów kwasu solnego oraz siarkowego. Jodowodór natomiast działa na nią dość energicznie, tworząc sole zespolone. Zpośród kwasów utleniających najenergiczniej działa kwas azotowy, przyczem rozcieńczone jego roztwory rozpuszczają rtęć metaliczną na zimno, tworząc azotan $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, roztwory zaś stężone gorące tworzą azotan $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

⊗ *F. Działanie fizjologiczne.* Rtęć działa trująco na wszystkie twory żywe: zarówno w stanie wolnym (jako para), jak i w większości związków, zwłaszcza dysocjujących w roztworze. Zaburzenia, wywoływane przez drobne ilości rtęci, wdychanej wraz z powietrzem, są natury chronicznej i przejawiają się zwykle po dłuższym przeciągu czasu. Pierwsze objawy zatrucia rtęcią występują w zapaleniu dziąseł i jamy ustnej, które wywołuje wypadanie zębów. Szczególnie niebezpieczne jest działanie rtęci, pobranej przez organizm, na nerki, które przestają pracować. Wskutek tego trucizna nie może być usunięta z organizmu, co jest często bezpośrednią przyczyną śmiertelnych wypadków zatrucia solami rtęci. ⊗

⊗ Jednym z charakterystycznych objawów chronicznego zatrucia rtęcią są zaburzenia nerwowe: ból głowy, osłabienie pamięci, bezsenność, trzęsienie się rąk i głowy i inne. Objawy te występują często u osób, mających do czynienia z rtęcią w fabrykach i laboratorjach fizycznych i chemicznych. Często przyczyniają się do tych dolegliwości drobne ilości rtęci, rozlane na stołach i podłogach laboratoryjnych, które zbierają się

w szczelinach i, parując powoli w powietrzu, zatruwają systematycznie pracujących w tych pomieszczeniach. ☒

☒ Działanie soli rtęci polega na działaniu jonów rtęci. Wynika to z doświadczeń nad bakterjobójczym działaniem różnych soli rtęci: działanie to jest wprost proporcjonalne do stężenia jonów rtęci w roztworze. Sublimat, czyli chlorek rtęciowy HgCl_2 jest dlatego bardziej trującym od innych związków rtęci, ponieważ jest w największym stopniu zdysocjowany na jony. Bromek rtęciowy, HgBr_2 i jodek rtęciowy, HgI_2 są w mniejszym stopniu dysocjowane, i dlatego ich działanie bakterjobójcze jest słabsze. Najmniej trującą solą jest cyjanek rtęciowy $\text{Hg}(\text{CN})_2$, dysocjowany w bardzo nieznacznym stopniu (jakkolwiek zawiera on trujący rodnik cyjanowy). ☒

☒ Trujące działanie jonów rtęci polega niezawodnie na ich specyficznej reakcji z substancjami białkowymi, które tworzą z jonami rtęci nierozpuszczalne związki. Białko jest więc najlepszym antydotem w wypadkach zatrucia rtęcią. ☒

☒ *Bardzo czuła reakcja* na drobne ilości HgCl_2 w moczu, ślinie i innych wydzielinach, podana przez Stocka i Zimmermanna w r. 1928, polega na błękitnym zabarwieniu badanego obojętnego roztworu w obecności dwufenylokarbazonu, $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ ($\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$). Zapomocą tej reakcji można wykryć ilości Hg, dochodzące do 0,000 001 g. Metoda ta nadaje się również do ilościowego kolorymetrycznego oznaczania drobnych ilości Hg. ☒

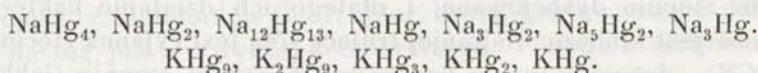
☒ Pomimo własności trujących zarówno rtęć metaliczna, jak i jej związki stosowane są oddawna w medycynie. Oczywiście stosuje się te środki w nader małych dawkach i pod ścisłą kontrolą lekarską. Rtęć używana jest jako środek przeciwko kile (lues). ☒

G. Amalgamaty. Prawie wszystkie metale, z wyjątkiem żelaza i platyny, rozpuszczają się w mniejszym lub większym stopniu w rtęci. Zależnie od stężenia oraz natury samego metalu otrzymuje się przytem stopy bądź ciekłe, bądź też stałe — krystaliczne, zwane powszechnie amalgamatami. Niektóre metale rozpuszczają się w rtęci już na zimno, jak np. potasowce, Zn, Sn, Cu, Ag i Au, inne natomiast — w temperaturach wyższych. Procesowi ich rozpuszczania towarzyszy zazwyczaj wydzielanie się znacznych ilości ciepła:



Powstające związki intermetaliczne są bowiem egzotermiczne. W rozcieńczonych roztworach rtęciowych wszystkie niemal metale wykazują cząsteczki jednoatomowe. Dowiódł tego Ramsay na podstawie pomiarów obniżenia prężności pary rtęci, Tamman zaś — na podstawie obniżenia jej temperatury krzepnięcia.

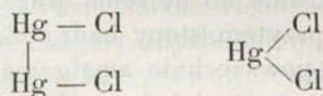
Ilość związków intermetalicznych, utworzonych przez poszczególne metale z rtęcią, jest bardzo duża, tak np. dla sodu i potasu stwierdzono istnienie następujących połączeń:



Metale, wchodzące w skład tych amalgamatów, zachowują się w inny sposób, aniżeli wolne metale; np. amalgamaty sodu i potasu są znacznie słabiej czynne pod względem chemicznym od samych metali; rozkładają one wodę powoli z wydzielaniem wodoru, wobec czego bywają stosowane w praktyce chemicznej, jako środki redukcyjne.

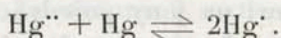
⊗ Niektóre amalgamaty są w zwykłej temperaturze miękkie i plastyczne, jak ciasto, np. amalgamaty srebra i cyny. Amalgamaty takie używa się w dentystyce do plombowania zębów. Amalgamatem takim jest mieszanina 61 części cyny z 39-ma częściami srebra, którą przed użyciem rozciera się z rtęcią. W ostatnich czasach dają się jednak coraz częściej słyszeć głosy, występujące przeciwko używaniu amalgamatów do plomb ze względu na trujące własności rtęci, o których powyżej była mowa. ⊗

II. *Wartościowość rtęci.* Rtęć tworzy z metaloidami dwa szeregi związków typów Hg_2X_2 oraz HgX_2 , zwanych rtęciami, względnie rtęciowemi. Ogólnie przyjmuje się, że w obu rodzajach związków rtęć występuje jako pierwiastek dwuwartościowy, a przeto budowa takich związków wyraża się wzorami

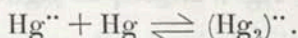


⊗ Przypuszczenie to opiera się na wykonanych przez Ogga badaniach równowagi między solami jednowartościowymi i dwuwartościowymi rtęci w wodnych roztworach. Jeżeli azotan rtęciowy, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ skłócimy z rtęcią, część rtęci rozpuści się

w roztworze, oddleniając azotan rtęciowy do azotanu rtęciowego. Reakcję tę, która prowadzi do pewnego stanu równowagi, można wyrazić dwojako. Zakładając, że w roztworze istnieją jednowartościowe pojedyncze jony, Hg^+ , powinniśmy napisać:



Zakładając natomiast istnienie podwójnych jonów dwuwartościowych, $(Hg_2)^{++}$, powinniśmy napisać:



W pierwszym przypadku otrzymamy na podstawie prawa działania mas na stałą równowagi wyraz:

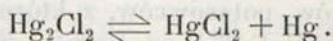
$$K_1 = \frac{c_1}{c_2}$$

(jeżeli c_1 oznacza stężenie jonów rtęciowych, a c_2 — jonów rtęciowych). W drugim zaś przypadku stała równowagi wynosić będzie:

$$K_2 = \frac{c_1}{c_2}$$

(przy użyciu tych samych oznaczeń). Doświadczenia O g g a dowiodły, że iloraz K_2 jest stały (t. j. niezależny od stężenia) soli rtęci), podczas gdy iloraz K_1 jest zmienny. Dowodzi to, że w roztworze istnieją jony podwójne $(Hg_2)^{++}$. *

✕ W pozornej sprzeczności z powyższym poglądem na budowę soli rtęciowych znajdują się oznaczenia gęstości pary chlorku rtęciowego, Hg_2Cl_2 i innych soli rtęciowych. Z oznaczeń tych wynika, że sole te posiadają pojedyncze ciężary cząsteczkowe, odpowiadające prostym wzorom, np. $HgCl$, a nie podwójnym (Hg_2Cl_2) . Pozorna ta sprzeczność wynika jednak stąd, że Hg_2Cl_2 i inne sole rtęciowe dysocjują w parze na sole rtęciowe i rtęć, np.



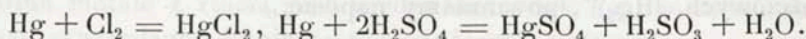
Wskutek podwojenia ilości cząsteczek w parze otrzymujemy podwójną objętość (»prawo Avogadry«), a więc gęstość zmniejszoną do połowy, odpowiadającą połowie teoretycznego ciężaru cząsteczkowego: 236 ($Hg = 200,6$; $Cl = 35,46$). *

✕ Doświadczenia nad dyfuzją pary kalomelu, Hg_2Cl_2 przez porowate naczynia dowiodły niezbicie, że związek ten dysocjuje w stanie pary na rtęć i chlorek rtęciowy, $HgCl_2$. B a k e r do-

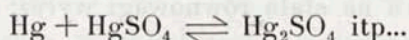
wiódł jednak, że chlorek rtęciawy, doskonale wysuszony nad P_2O_5 , nie rozkłada się i wykazuje podwójny ciężar cząsteczkowy: 472 (odpowiednio do wzoru: Hg_2Cl_2). ☒

Dwuatomowe zespoły $(Hg_2)''$, ulegają jednak w dużych rozcieńczeniach rozpadowi na jony pojedyncze $(Hg_2)'' \rightleftharpoons 2Hg'$.

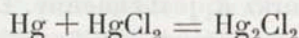
Sole rtęciowe powstają zazwyczaj wówczas, gdy na rtęć działa się nadmiarem odczynnika:



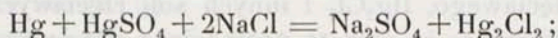
Sole rtęciawe natomiast tworzą się wówczas, gdy rtęć znajduje się w nadmiarze:



I. Związki rtęciawe otrzymuje się przez działanie czynników redukcyjnych lub rtęci metalicznej na połączenia rtęciowe, najczęściej zaś przez rozpuszczenie tlenku rtęciawego Hg_2O lub węglanu rtęciawego Hg_2CO_3 w odpowiednich kwasach. Z połączeń rtęciawych z chlorowcami najważniejszy i najlepiej znany jest chlorek rtęciawy Hg_2Cl_2 , zwany zazwyczaj kalomelem od greckiego *καλoméλας* — »pięknie czarny«. Po raz pierwszy Beguin opisał go już w r. 1608. Otrzymuje się go technicznie przez działanie rtęcią na chlorek rtęciowy:

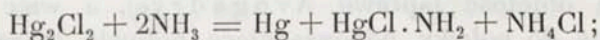


albo przez ogrzewanie siarczanu rtęciowego z nadmiarem rtęci i chlorkiem sodu:



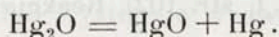
powstający chlorek rtęciawy sublimuje i tworzy włóknistą masę.

Jest on w wodzie trudnorozpuszczalny (iloczyn rozpuszcz. $[Hg'] [Cl'] = 3,5 \cdot 10^{-18}$), rozpuszcza się natomiast w stężonych roztworach chlorków potasowców, z którymi tworzy sole zespolone. Zadany amonjakiem czernieje on wskutek powstawania związków aminowych:

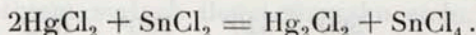


stąd też pochodzi jego nazwa potoczna »kalomel«. Bromek i jodek rtęciawy, Hg_2Br_2 i Hg_2I_2 zachowują się podobnie do chlorku i są tak samo bardzo trudnorozpuszczalne w wodzie. Siarczan, otrzymany pod działaniem gorącego kwasu siarko-

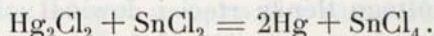
wego na rtęć, znajdującą się w nadmiarze, jest białym proszkiem krystalicznym, bardzo trudnorozpuszczalnym w wodzie ($11,7 \cdot 10^{-4}$). Znacznie łatwiej rozpuszcza się *azotan*, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, którego stężone roztwory wydzielają podczas rozcieńczenia sól zasadową. Ze stężonych roztworów azotanu wodorotlenki potasowców strącają czarny osad *tlenku rtęciowego*, Hg_2O , rozkładającego się na świetle w myśl równania:



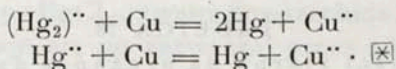
⊗ *J. Związki rtęciowe.* Związki *rtęciawe* (zawierające jony $(\text{Hg}_2)''$) utleniają się pod wpływem czynników utleniających na związki *rtęciowe* (zawierające jony Hg''). Naodwrot zaś związki *rtęciowe* łatwo odtleniają się na związki *rtęciawe*. Jako odtleniacz działa np. w tym przypadku chlorek cynawy, SnCl_2 :



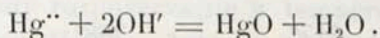
Wskutek niestałości soli *rtęciawych* reakcja posuwa się jednak dalej, i sól *rtęciawa* odtlenia się aż do *rtęci*:



Podobnież metale mniej szlachetne od *rtęci* odtleniają nie tylko sole *rtęciowe* ale i sole *rtęciawe* aż do metalu: np. miedź, zanurzona do roztworów, zawierających jony Hg_2'' lub jony Hg'' , pokrywa się w krótkim czasie białym amalgamatem:



⊗ *a) Tlenek rtęciowy*, HgO powstaje zarówno na drodze mokrej, jak i suchej. Na drodze mokrej strąca się on w postaci drobnego żółtego osadu po dodaniu wodorotlenku potasu lub sodu do roztworu chlorku lub azotanu *rtęciowego*:



Na drodze suchej otrzymuje się czerwony krystaliczny proszek przez prażenie soli *rtęciowych* lub *rtęciawych* (najlepiej azotanów). Ponieważ obie te odmiany *tlenku rtęciowego* różnią się od siebie rozpuszczalnością (podł. badań Cohena), przeto mniemano, że są one dwiema odmianami polimorficznymi (podobnie, jak dwie odmiany jodku *rtęciowego*, o którym będzie mowa nieco niżej). Ostwald dowiódł jednak, że różnica