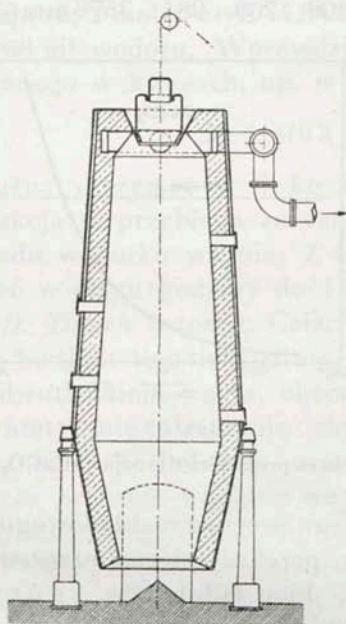


prażenia w tyglach platynowych przy pomocy zwykłych palników gazowych.

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.

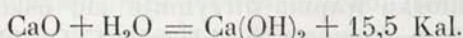
W wodzie jest dosyć trudnorozpuszczalny. Rozpuszczalność jego zmniejsza się ze wzrostem temperatury, jak wynika z następujących danych liczbowych:

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.

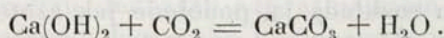
W wyższych temperaturach wodorotlenek wapnia traci wodę i zamienia się na tlenek wapnia. Prężności jego dysocjacji podaliśmy w tabelce 43 na str. 185.

F. Zaprawa wapienna. Wapno palone używa się w technice przede wszystkim do przygotowywania t. zw. zaprawy wapiennej, służącej do spajania cegieł i kamieni. Zaprawę wapienną przygotowuje się przez »gaszenie« wapna palonego wodą, czyli przez zamianę tlenku wapnia na wodorotlenek:



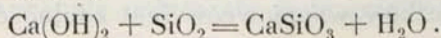
Ponieważ proces ten jest silnie egzotermiczny, przeto temperatura mieszaniny podnosi się aż do temperatury wrzenia wody, dzięki czemu proces hydratacji przebiega w tempie bardzo szybkim. Bryły tlenku wapnia rozpadają się na drobny proszek, który wraz z nadmiarem wody spuszcza się do dołów i pozostawia przez czas dłuższy w spokoju dopóki reszta nieuwodnionego tlenku wapnia nie zamieni się na wodorotlenek. Po zupełnem zlasowaniu, wapno nabiera konsystencji tłustej, plastycznej masy. Miesza się je wówczas z piaskiem w stosunku mniej więcej 3 objętości piasku na 1 objętość wapna gaszonego. Mieszaninę tę stosuje się do łączenia cegieł, układanych jedna na drugiej podczas budowy.

Po upływie kilku godzin zaprawa wapienna sztywnieje wskutek utraty nadmiaru wody, a następnie zaczyna powoli krzepnąć wskutek procesu chemicznego, polegającego na wiązaniu dwutlenku węgla powietrza:



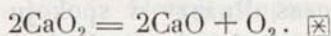
Wobec małej ilości dwutlenku węgla w powietrzu proces ten przebiega w tempie bardzo powolnem, tak że po upływie wielu nawet lat niecała ilość wodorotlenku wapnia ulega zamianie na węglan. Powstające igielkowate kryształy węglanu wapnia, narastając wydłużają się powoli i spajają ze sobą ziarenka piasku oraz przylegającą do nich powierzchnię cegieł. Domieszka piasku do wapna gaszonego zapobiega wyciskaniu śliskiej i plastycznej masy wapna i zwiększa porowatość warstwy wapiennej, ułatwiając dopływ zawartego w powietrzu dwutlenku węgla.

Poza tym głównym procesem chemicznym, polegającym na powstawaniu krystalicznego węglanu wapnia, odbywa się w zaprawie wapiennej jeszcze drugi chemiczny proces, znacznie wolniejszy, polegający na tworzeniu się krzemianu wapnia:



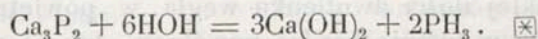
Proces ten, odbywający się pomiędzy substancjami stałymi, przebiega w tempie niesłychanie powolnem w ciągu całych stuleci, nie odgrywa więc zasadniczej roli podczas krzepnięcia zaprawy.

⊗ *G. Nadtlenek wapnia.* Przez dodanie wody utlenionej do roztworu chlorku wapnia otrzymuje się osad krystaliczny wodzianu nadtlenku wapnia o składzie: $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Dodanie amonjaku do roztworu zmniejsza jeszcze rozpuszczalność nadtlenku wapnia. Podczas ogrzewania w próżni do 110° preparat ten traci wodę i zamienia się na CaO_2 bezwodny, który zabarwiony jest na żółto. Ulega on łatwo rozkładowi w temperaturach nieco wyższych od 100° , powyżej zaś 275° wybucha, wydzielając tlen:

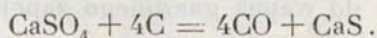


⊗ *H. Azotek wapnia.* Podobnie jak magnez, wapń łączy się w wysokiej temperaturze z azotem i tworzy *azotek wapnia*, Ca_3N_2 . Jest to substancja krystaliczna brązowego koloru. Pod działaniem wody ulega ona rozkładowi, podobnie jak inne azotki i wydziela amonjak. ⊗

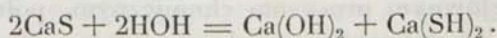
⊗ *I. Fosforek wapnia* posiada skład podobny do azotku wapnia: Ca_3P_2 . Powstaje on przez ogrzanie wapnia metalicznego z czerwonym fosforem w zatopionej rurce z trudnotopliwego szkła. Jest to substancja bezpostaciowa, zabarwiona na brunatno. Woda rozkłada ją, podobnie jak azotek, wydzielając gazowy fosforowodor (por. t. I, str. 503):



⊗ *J. Siarczek wapnia*, CaS stanowi produkt poboczny w fabrykacji sody podług metody Le Blanca (str. 79). Bezpośrednio otrzymuje się go przez prażenie siarczanu wapnia z węglem w tyglu szamotowym:



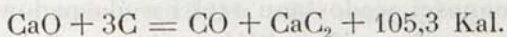
W wodzie ulega on hydrolizie, wskutek której roztwór nabiera reakcji alkalicznej:



Stosuje się go w garbarstwie do usuwania włosów ze skór bydlęcych. Najciekawszą własnością siarczku wapnia, zarówno jak innych siarczków wapniowców jest zdolność świecenia po

uprzedniem naświetleniu, zwana *fosforescencją*. O tych ciekawych zjawiskach, wywoływanych przez obecność pewnych domieszek w siarczkach, pomówimy jeszcze nieco obszerniej w końcu niniejszego rozdziału. ☒

☒ *K. Węglík wapnia*, CaC_2 jest nader ważnym produktem wielkiego przemysłu elektrochemicznego (por. t. I, str. 289). Otrzymuje się go w piecach elektrycznych przez ogrzewanie węgla z wapnem palonym:

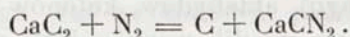


Techniczny produkt jest twardą masą szarego koloru. Zabarwienie to wywołane jest przez domieszki węgla, żelaza i innych materiałów. W przemyśle posiada on liczne zastosowania. Przedewszystkiem jest on, jak to omówiliśmy już w tomie I, produktem wyjściowym do otrzymywania acetyleny. Ponieważ zaś ten ostatni łatwo ulega przemianom chemicznym, prowadzącym w obecności katalizatorów do alkoholi (metylowego i etylowego), aldehydów, ketonów i kwasów (np. kwasu octowego), — przeto węglík wapnia jest nader ważnym produktem wyjściowym do wielu syntez technicznych najbardziej rozpowszechnionych związków organicznych. W chemii nieorganicznej znajduje on zastosowanie w metalurgji, jako energiczny środek odtleniający podczas usuwania pewnych tlenków ze stopionych metali. Jednakże najważniejszem jest zastosowanie węglika wapnia do wyrobu »cyjanamidu wapnia«, będącego rozpowszechnionym nawozem azotowym (patrz niżej). ☒

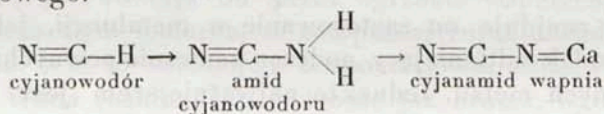
☒ Jakkolwiek węglík wapnia otrzymuje się z bardzo tanich materiałów, mianowicie z wapna palonego i z węgla, jednakże na cenę jego wpływa w znacznej mierze ilość energii, jaką wspomniana reakcja zużywa. Jeden kg węglika wymaga nakładu nie mniej niż 3444 Kal, co odpowiada 4 KWg. Część tej energii zostaje pochłaniana przez reakcję (1645 Kal na kg), która jest wybitnie endotermiczna (patrz wyż.). Reszta energii zostaje zużyta na ogrzanie materiałów do tej wysokiej temperatury, w której reakcja się odbywa. Podczas spalania acetyleny, będącego produktem działania węglika na wodę, energia ta wydziela się zpowrotem, ale w postaci energii cieplnej, która posiada znacznie mniejszą wartość gospodarczą, niż zużyta poprzednio energia elektryczna. Ze względu na to produkcja węglika wapnia opłaca się wyłącznie w takich miejsco-

wościach, które posiadają bardzo tanie źródła energii elektrycznej, jak np.: tani węgiel, gaz ziemny, energię ruchu wody w wartkich rzekach i w wodospadach i t. p. Szczególnie w tych elektrowniach, które pracują kosztem energii wodospadów, produkcja węgla wapnia stanowi doskonały sposób konserwacji nadmiaru energii elektrycznej, wytwarzanej przez stację, a niezużytkowanej całkowicie wskutek zmienności zapotrzebowania światła i siły w różnych porach dnia i roku, oraz wskutek zmienności wodostanu rzek i wodospadów, który jest zależny od pory roku. W r. 1911 ogólna produkcja światowa węgla wynosiła 250 000 tonn. Największa część tej produkcji przypadła w udziale Norwegii i Stanom Zjednoczonym A. P., w szczególności zaś wielkim fabrykom, wybudowanym na wodospadzie Niagary. ☒

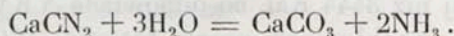
☒ *L. Cyjanamid wapnia*, CaCN_2 . Związek ten powstaje przez ogrzewanie węgla wapnia w prądzie azotu do temperatury około 1000°. Azot zostaje podczas reakcji pochłaniany podług równania:



Cyjanamid wapnia należy uważać za sól amidka kwasu cyjanowodorowego:



Związek ten stosuje się w ogromnych ilościach, jako azotowy środek użyźniający glebę, pod nazwą »azotniaku«. Ulega on bowiem w glebie pod działaniem wody rozkładowi, podczas którego powstaje oprócz wapna amonjak, asymilowany doskonale przez rośliny:

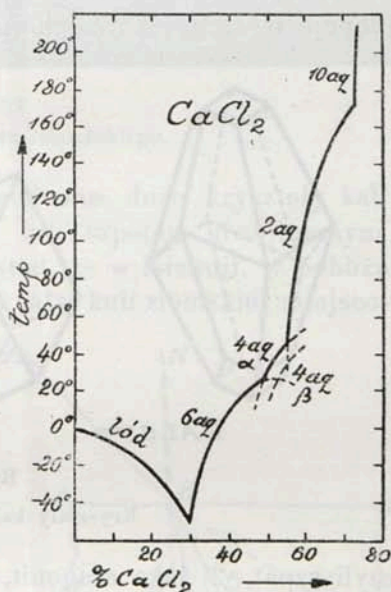


Na tej samej zasadzie opiera się jego zastosowanie do otrzymywania amonjaku, z którego otrzymuje się przez utlenienie kwas azotowy, o czym była już mowa w tomie I (str. 218). Zaznaczyć tu jednak należy, że w ostatnich czasach zastosowanie »azotniaku« do użyźniania gleby, zarówno jak do produkcji technicznej amonjaku ustępuje coraz bardziej metodzie syntezy amonjaku bezpośrednio z pierwiastków, która w praktyce okazała się najtańszą ze wszystkich. ☒

M. Chlorek wapnia, CaCl_2 jest substancją stałą, krystaliczną, topi się w temperaturze 802° . Wykazuje on duże powinowactwo do wody, z którą łączy się chciwie, tworząc szereg wodzianów. Bezwodny chlorek wapnia bywa dzięki tej własności stosowany do suszenia gazów oraz różnych cieczy organicznych. Jako środek obozwardniający działa on mniej energicznie od stężonego kwasu siarkowego i od pięciotlenku fosforu. W wodzie rozpuszcza się dosyć obficie. Podczas odparowywania roztworów wodnych wydzielają się, zależnie od temperatury, następujące sole uwodnione: $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Stany równowag fazowych tych soli z wodnym roztworem chlorku wapnia ilustruje załączony wykres (rys. 55), z którego wynika, że najniższy punkt eutektyczny (kryohydratyczny) układu dwuskładnikowego znajduje się w temperaturze -50° . Na tem opiera się używanie wodzianu chlorku wapnia, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ do otrzymywania niskich temperatur, dochodzących do -50° . Sól ta jest zarazem jedynym »wodzianem« chlorku wapnia, który topi się bez rozkładu w temperaturze 30° . Ogrzewając sześciowodny chlorek wapnia, możemy zauważyć długotrwałe zatrzymanie się temperatury na poziomie 30° , dopóki cała ilość soli nie ulegnie stopieniu.

Chlorek wapnia tworzy ponadto szereg związków addycyjnych z amoniakiem, mianowicie: $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ oraz $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Są one naogół niezbyt trwałe i wykazują dość znaczne prężności dysocjacji.

Podczas elektrolizy stopionego chlorku wapnia otrzymuje się oprócz metalicznego wapnia *podchlorek wapnia*, CaCl w postaci czerwono-fioletowych kryształów. Ten sam związek



Rys. 55.

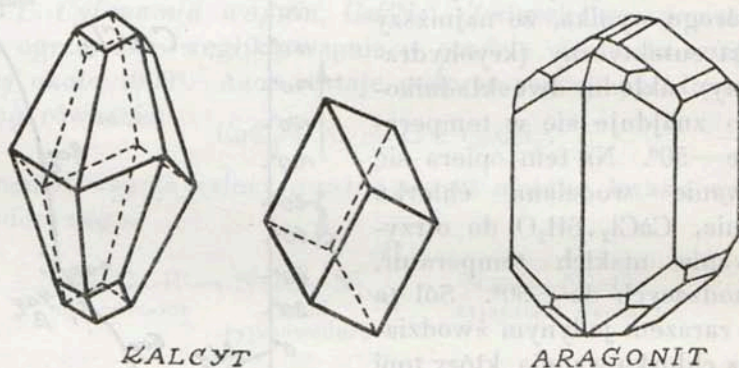
Równowagi faz stałych i ciekłych w układzie: $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

można otrzymać przez ogrzewanie chlorku wapnia z metalicznym wapniem do temperatury 1000°.

Większą doniosłość techniczną posiadają następujące związki wapniowe:

N. Węglan wapnia, CaCO_3 należy do najbardziej rozpowszechnionych w przyrodzie związków wapniowych. Występuje on zazwyczaj zwartymi masami, w olbrzymich ilościach, tworząc całe formacje geologiczne, np. formację jurajską oraz kredową. Jest to jedyny minerał, który sam przez się (bez obcych domieszek), lub też jako dolomit, tworzy całe łańcuchy górskie, np. w Alpach środkowych lub w Tatrach.

Węglan wapnia należy do substancyj polimorficznych, występuje bowiem w trzech różnych odmianach: 1) jako kalcyt



Rys. 56.

Kryształy kalcytu i aragonitu.

czyli szpat, 2) jako aragonit, 3) jako wateryt i 4) w odmianie bezpostaciowej. Z odmian tych tylko kalcyt jest trwały w zwykłych warunkach — aż do temperatury 970°.

Kalcyt występuje w różnych postaciach krystalicznych, najczęściej romboedrycznych układu heksagonalnego. Różnorodność tych postaci jest olbrzymia, krystalografowie liczą bowiem aż 50 różnych romboedrów, skalenoedrów zaś przeszło 150, oraz około 700 kombinacji obu tych postaci. Ze względu na tę różnorodność kryształy kalcytu odegrały pierwszorzędą rolę w historii krystalografii, z niemi bowiem łączy się odkrycie zasadniczych praw krystalografii geometrycznej. Odkrycie zjawiska podwójnego załamania światła dokonane zostało przez

holendra Huygensa w r. 1678 na kryształach szpatu islandzkiego. Toteż nie bez pewnej racji twierdzą mineralogowie, że historia kalcytu jest w znacznej mierze historią krytalografji, tak jak historia tlenu — historią chemji.

W przyrodzie kalcyt występuje przeważnie w postaci drobno-krytalicznej, niekiedy tylko zdarzają się w jamach usadowych

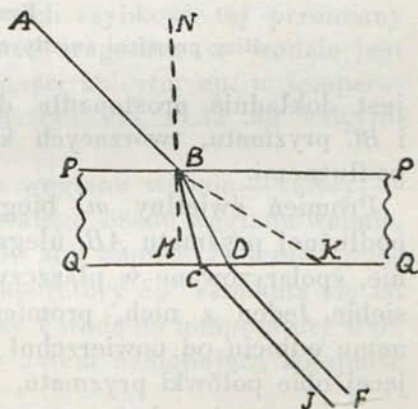


Rys. 57.

Dwójłomność szpatu islandzkiego.

skał wybuchowych pięknie wykształcone duże kryształy kalcytu, zwane szpatem islandzkim lub szpatem dwójłomnym. Nazwa szpat islandzki pochodzi stąd, że w Islandji, w pobliżu Eskifjordu znajduje się jedyna na całej kuli ziemskiej miejscowość, która dostarcza wielkich kryształów romboedrycznych kalcytu, zdalnych do celów optycznych. Szpatem zaś dwójłomnym zowie się on z tego względu, że wykazuje w wysokim stopniu zjawisko podwójnego załamania promieni światła, które daje się z łatwością obserwować gołym okiem.

Jeśli będziemy śledzili na przekroju pryzmatu ze szpatu islandzkiego $PQQP$ (rysunek 58) drogę, którą przebywa w nim promień światła AB , padający na powierzchnię pryzmatu, — to okaże się, że promień wchodzący AB ulega rozszczepieniu na 2 promienie BC i BD , z których pierwszy BC , zwany promieniem zwyczajnym, ulega normalnemu załamaniu, drugi zaś,

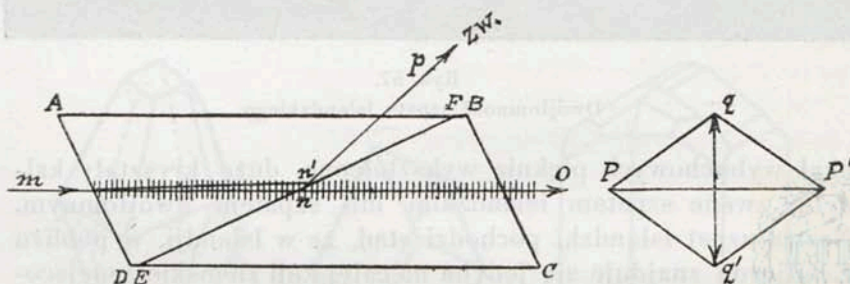


Rys. 58.

Podwójne załamanie promienia AB w pryzmacie szpatu islandzkiego.

zwany promieniem nadzwyczajnym, zostaje załamany pod kątem odmiennym. Oba promienie BC i BD są spolaryzowane linjowo, a płaszczyzny ich drgań świetlnych są względem siebie prostopadłe.

Na tej własności szpatu islandzkiego polega jego zastosowanie w fizyce do budowy przyrządów optycznych, zwanych polarymetrami oraz sacharymetrami: ze szpatu przygotowuje się tak zw. pryzmaty Nicola, których przekrój podłużny $ABCD$ i poprzeczny przedstawia załączony rysunek. Pryzmat Nicola składa się z dwóch połówek $AFED$ i $FBCE$, sklejonych ze sobą zapomocą balsamu kanadyjskiego. Przekrój pryzmatu wzdłuż linii FE poprowadzony jest w ten sposób, że płaszczyzna jego



Rys. 59.

Bieg promieni świetlnych w pryzmacie Nicola.

jest dokładnie prostopadła do płaszczyzn poprzecznych AD i BC pryzmatu, tworzących kąt 68° z odpowiednimi bokami podłużnymi.

Promień świetlny m , biegnący równolegle do krawędzi podłużnej pryzmatu AB , ulega rozszczepieniu na dwa promienie, spolaryzowane w płaszczyznach prostopadłych względem siebie. Jeden z nich, promień zwyczajny $mn'p$ ulega pełnemu odbiciu od powierzchni balsamu kanadyjskiego, sklejającej obie połówki pryzmatu, i zostaje pochłonięty przez wewnętrzną powierzchnię oprawy pryzmatu. Promień nadzwyczajny mno przechodzi natomiast przez pryzmat równolegle do kierunku promienia wpadającego m . Płaszczyzna polaryzacji tego promienia PP' jest uwidocznioma na przekroju poprzecznym pryzmatu, na którym strzałki q i q' , prostopadłe do kierunku linii PP' , oznaczają kierunek drgań fali świetlnej.

Kalcyt drobnokrystaliczny występuje w przyrodzie jako t. zw.

kalcyt włóknisty w muszlach wielu skorupiaków, jako wapień ziarnisty — w marmurach, wreszcie jako wapień zbity, zwany poprostu wapniakiem, — w licznych utworach osadowych, tworzących łańcuchy górskie oraz całe formacje geologiczne. Wapień zbity jest dobrym materiałem budowlanym. Jego odmiany grubopłytkowe, zawierające pewną domieszkę gliny, stosuje się w grafice jako t. zw. kamień litograficzny. Odmiany bardziej gliniaste, zwane marglem, służą do wyrobu cementów hydraulicznych.

Druga odmiana polimorficzna węglanu wapnia, aragonit spotyka się rzadziej w przyrodzie, jest jednak dość rozpowszechniona w utworach pochodzenia organicznego, np. w perłowej macicy muszli wielu skorupiaków oraz w szkieletach zwierząt skorupowych. Aragonit tworzy się również podczas strącania węglanu wapnia z wodnych roztworów soli wapniowych w temperaturach powyżej 30°. Aragonit, ogrzany do temperatury 400°, zamienia się dosyć szybko na kalcyt; w obecności wody przemiana ta zachodzi nawet w temperaturze 100°.

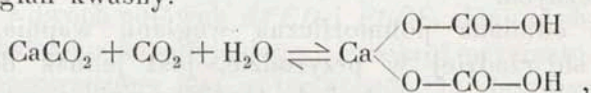
Jak już wspomniano wyżej, aragonit jest bardzo nietrwałą odmianą węglanu wapnia: w temperaturach nieco wyższych od 100° zamienia się on samorzutnie i szybko na kalcyt, w temperaturach zaś niższych, w których szybkość tej przemiany jest nieuchwytna, rozpuszczalność aragonitu w wodzie jest zawsze większa od rozpuszczalności kalcytu: np. w temperaturze 25° w 1 litrze wody rozpuszcza się 14,33 mg kalcytu, aragonitu zaś 15,18 mg.

Trzecia odmiana polimorficzna węglanu wapnia — wateryt — powstaje z łatwością z galaretowatego osadu węglanu wapnia, wytrąconego z wodnych roztworów soli wapnia. Podczas ogrzewania waterytu w wodzie do temperatury 80° zamienia się on na aragonit, a ten ostatni, ogrzany z wodą do temperatury 100°, zamienia się na kalcyt. Mamy zatem następującą kolejność przemian.

CaCO_3 bezpostaciowy \rightarrow wateryt \rightarrow aragonit \rightarrow kalcyt.

O. Kwaśny węglan wapniowy, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Normalny węglan wapnia rozpuszcza się z trudnością w czystej wodzie. Litry wody rozpuszcza w temperaturze 25° zaledwie 14,3 mg kalcytu, natomiast litr wody, nasyconej dwutlenkiem węgla pod ciśnieniem 1 atmosfery, rozpuszcza około 1300 mg kalcytu,

czyli niemal 180 razy więcej. Ten wzrost rozpuszczalności można z łatwością wykazać zapomocą następującego prostego doświadczenia. Jeśli przez nieco rozcieńczony roztwór wody wapiennej przepuścimy strumień dwutlenku węgla, to naprzód strąca się galaretowaty osad węglanu wapnia, następnie osad ten powoli rozpuszcza się i ciecz staje się zupełnie przezroczysta. Zjawisko to tłumaczy się tem, że w obecności wolnego kwasu węglowego normalny węglan wapnia zamienia się na węglan kwaśny:



który w wodzie rozpuszcza się znacznie łatwiej.

Kwaśny węglan jest związkiem nietrwałym, może bowiem istnieć tylko w roztworach wodnych. Mimo to odgrywa on ważną rolę w wielu zjawiskach przyrodzonych; w szczególności wywołuje on uruchomienie węglanu wapnia, nagromadzonego w wielkich ilościach. Wody deszczowe oraz wody źródlane, zawierające dwutlenek węgla, przesiakając przez złoża węglanu wapnia, rozpuszczają go częściowo i nasycają się kwaśnym węglanem wapnia. Występując następnie na powierzchnię ziemi, tracą one część dwutlenku węgla i osadzają zpowrotem trudnorozpuszczalny węglan wapnia w postaci nacieków, stalaktytów i t. p.

Obecność kwaśnego węglanu wapnia w wodach naturalnych wywołuje ich »twardość przemijającą«. Po ogrzaniu do zagotowania znaczna część wapnia osadza się pod postacią trudno-rozpuszczalnego węglanu normalnego. Twardość stała wód naturalnych jest wywołana przez obecność siarczanu wapnia, który nie wytrąca się podczas gotowania. Wody twarde nie nadają się do celów technicznych, zwłaszcza do zasilania kotłów parowych. Z wód tych osadza się na dnie kotłów t. zw. »kamień kotłowy«, składający się przeważnie z węglanu i siarczanu wapnia. Sole te, jako złe przewodniki ciepła, utrudniają oddawanie ciepła wodzie przez rozpalone ściany kotła, a tem samem wywołują większe zużycie paliwa.

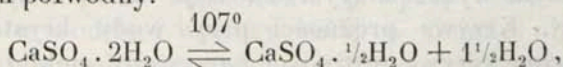
Stopień twardości wód naturalnych wyraża się zazwyczaj liczbą gramów wapna (CaO), zawartych w 100 litrach wody i oznacza się zapomocą mianowanego roztworu mydła. Wody, których stopień twardości sumarycznej wynosi od 0 do 8, zwa

się »miękkimi«, te zaś, których stopień twardości jest większy od 15,— »twardemi«.

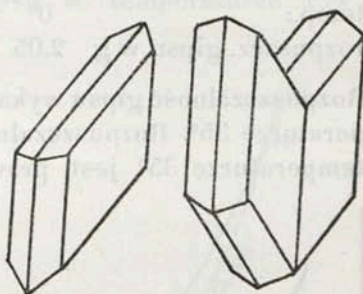
P. Siarczan wapnia czyli *gips*. Siarczan wapnia występuje w przyrodzie bądź jako bezwodny — zwany anhydrytem, bądź też w połączeniu z dwiema cząsteczkami wody krystalizacyjnej — jako t. zw. gips. Anhydryt krystalizuje w postaciach układu rombowego i jest bardzo rozpowszechniony w pokładach soli kamiennej, aczkolwiek nie tworzy większych odrębnych mas. W złożach solnych Stassfurtu, Bochni i Wieliczki występuje on w postaci cienkich warstewek, prześcielających się w sposób prawidłowy z warstwami soli kamiennej.

Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ krystalizuje w postaciach układu jednoskośnego, najczęściej w postaciach spłaszczonych, tworząc często zrosty bliźniacze (rys. 60). Jest on niewątpliwie najpospolitszym z siarczanów, występujących w warstwach osadowych skorupy ziemskiej. Towarzyszy on również soli kamiennej. Na ziemiach polskich samoistne pokłady gipsu występują przeważnie w glinach, ilach i marglach, rzadziej w wapieniach i piaskowcach. W południowo-wschodnim kącie ziemi Kieleckiej gips tworzy pokłady grube na kilka metrów, zalegające przestrzeń o powierzchni wielu km^2 .

Zastosowania praktyczne gipsu są dotychczas niezbyt liczne, oczekiwać jednak należy, że w przyszłości będzie on stanowił jedno z ważniejszych źródeł związków siarki, w szczególności kwasu siarkowego. Obecnie używa się go w technice przeważnie do wyrobu gipsu »sztukaterskiego« czyli palonego, używanego do sporządzania odlewów gipsowych. Zastosowanie to polega na tem, że w temperaturze 107° gips ulega przemianie odwracalnej na siarczan półwodny:



ten ostatni zaś, zarobiony w zwykłej temperaturze wodą, pobiera zpowrotem $1\frac{1}{2}$ cząsteczki wody i krzepnie powoli na twardą masę jednolitą.



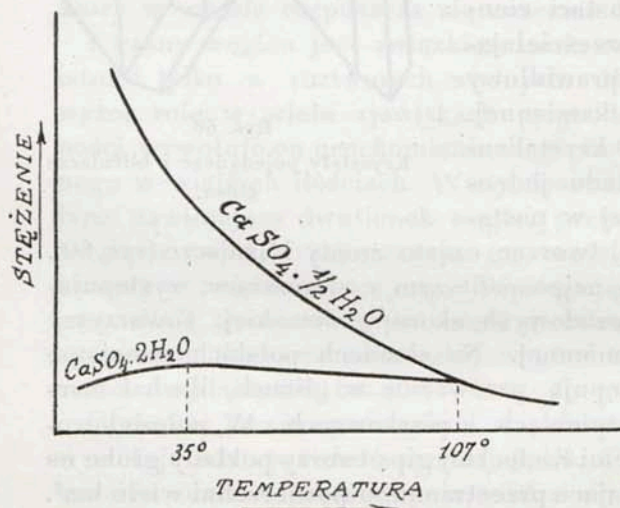
Rys. 60.

Kryształy pojedyncze i bliźniacze gipsu.

H. Le Chatelier pierwszy stwierdził w r. 1887, że gips palony, stosowany do robót sztukatorskich, jest półwodnym siarczanem wapnia i znacznie łatwiej rozpuszcza się w wodzie od siarczanu dwuwodnego (por. rys. 61). Według danych Le Chateliera rozpuszczalność gipsu zwykłego w litrze wody wyraża się w następujących liczbach:

temp.:	0°	10°	35°	60°	100°
rozpuszcz. gipsu w g	2,05	2,19	2,52	2,48	2,17

Rozpuszczalność gipsu wykazuje zatem słabe maksimum w temperaturze 35°. Rozpuszczalność siarczanu półwodnego w tejże temperaturze 35° jest prawie pięć razy większa i zmniejsza



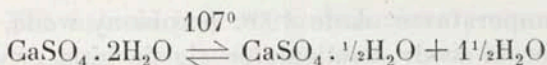
Rys. 61.

Rozpuszczalności gipsu i półwodzianu w wodzie podl. Le Chateliera.

się bardzo szybko ze wzrostem temperatury, jak to uwidocznia załączony wykres. Dzięki temu siarczan półwodny, wprowadzony w zetknięcie z wodą, przechodzi do roztworu, tworząc roztwory przesycone względem siarczanu dwuwodnego, — z których ten ostatni wydzieła się samorzutnie.

Van't Hoff zbadał nieco dokładniej warunki równowagi fazowej pomiędzy gipsem i siarczanem półwodnym za pomocą pomiarów prężności pary wodnej gipsu w zależności od temperatury. Wyniki tych badań, przedstawione schematycznie na załączonym wykresie (rys. 62), dają się streścić w sposób następujący. Krzywa prężności pary wody krystalizacyjnej gipsu przecina krzywą prężności pary wody ciekłej w temperaturze 107°. Poniżej 107° woda ciekła wykazuje większą prężność pary niżli woda krystalizacyjna gipsu, ta zaś powyżej tej temperatury wykazuje większą prężność pary niż woda ciekła. Zgodnie z tem w układzie:

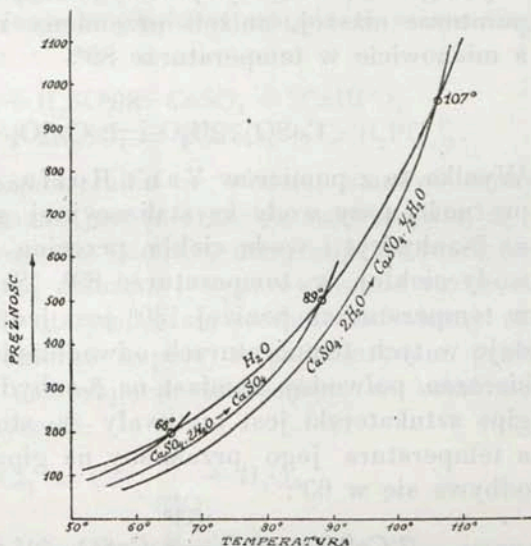
nowowagi fazowej pomiędzy gipsem i siarczanem półwodnym za pomocą pomiarów prężności pary wodnej gipsu w zależności od temperatury. Wyniki tych badań, przedstawione schematycznie na załączonym wykresie (rys. 62), dają się streścić w sposób następujący. Krzywa prężności pary wody krystalizacyjnej gipsu przecina krzywą prężności pary wody ciekłej w temperaturze 107°. Poniżej 107° woda ciekła wykazuje większą prężność pary niżli woda krystalizacyjna gipsu, ta zaś powyżej tej temperatury wykazuje większą prężność pary niż woda ciekła. Zgodnie z tem w układzie:



powyżej temperatury 107° reakcja przebiega na prawo, a poniżej 107° na lewo. Chcąc przeto zamienić gips zwykły na gips sztukaterski, czyli na siarczan półwodny, należy go ogrzewać do temperatury, znajdującej się powyżej 107° . Technicznie osiąga się to przez ogrzewanie gipsu w temperaturze 130° , ponieważ w tych dopiero warunkach proces odwadniania przebiega z dostateczną szybkością.

Siarczan półwodny, zarobiony niewielką ilością wody na rzadką papkę, zamienia się dosyć szybko na gips i tworzy długie włókniste kryształy, które, splatając się wzajemnie, wytwarzają twardą zbitą masę odlewu gipsowego. Ten proces twardnienia gipsu sztukaterskiego zachodzi w przeciągu mniej więcej 15 minut, a że towarzyszy mu nieznaczne zwiększenie objętości, przeto odlewy gipsowe odtwarzają bardzo dokładnie kontury form, które wypełniają.

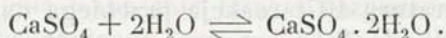
Van't Hoff stwierdził ponadto, że istnieją conajmniej 2 różne odmiany *bezwodnego siarczanu wapnia*, a mianowicie: 1) zwykły α -anhydryt, występujący w przyrodzie, a otrzymywany z gipsu przez ogrzewanie powyżej 700° , trudnorozpuszczalny w wodzie i wiążący wodę w tempie niesłychanie powolnem (t. zw. gips przepalony) i 2) β -anhydryt, nieco łatwiej rozpuszczalny w wodzie, wiążący wodę dość energicznie, aczkolwiek znacznie wolniej od gipsu sztukaterskiego. Jest to t. zw. »gips hydrauliczny«, otrzymywany przez wypalenie zwykłego



Rys. 62.

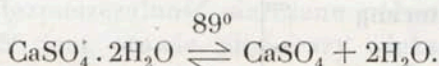
Krzywe prężności pary gipsu i półwodzianu oraz wody (podł. van't Hoffa).

gipsu w temperaturze około 190°. Zarobiony wodą, pobiera on dwie cząsteczki wody, zamieniając się na gips zwykły:

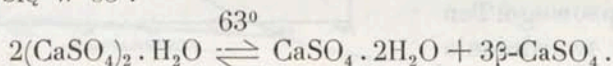


Papka gipsu hydraulicznego twardnieje jednak dopiero po upływie kilku dni.

Na zaznaczenie zasługuje okoliczność, że przemiana gipsu zwykłego na β -anhydryt przebiega w sposób odwracalny w temperaturze niższej, aniżeli przemiana na siarczan półwodny, a mianowicie w temperaturze 89°:

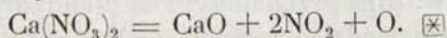


Wynika to z pomiarów Van't Hoffa, według których krzywa prężności pary wody krystalizacyjnej gipsu przy przemianie na β -anhydryt i wodę ciekłą, przecina krzywą prężności pary wody ciekłej w temperaturze 89°. Szybkość tej przemiany w temperaturach poniżej 130° jest jednak tak mała, że powoduje w tych temperaturach odwadnianie gipsu zwykłego na siarczan półwodny zamiast na β -anhydryt. W rzeczywistości gips sztukaterski jest nietrwały w stosunku do β -anhydrytu, a temperatura jego przemiany na gips zwykły i β -anhydryt odbywa się w 63°:



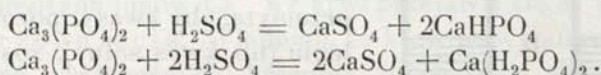
Szybkość tej samorzutnej przemiany jest w zwykłej temperaturze bardzo mała, jednakże gips sztukaterski po długim przechowywaniu traci zdolność szybkiego twardnienia przy zarobieniu go wodą, co potwierdza przypuszczenie, że przemiana ta istotnie się odbywa.

⊗ *Q. Azotan wapnia*, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ otrzymuje się technicznie przez działanie tlenków azotu, powstających podczas t. zw. »spalania powietrza« (por. t. I, str. 217), na roztwór gaszonego wapna. Z wodnego roztworu krystalizuje sól uwodniona o składzie $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, bardzo łatworozpuszczalna w wodzie i rozpuszczająca się na powietrzu. Podczas prażenia ulega ona rozkładowi, wydzielając dwutlenek azotu:



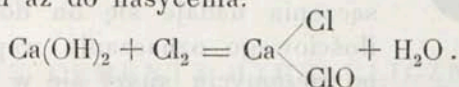
⊗ *R. Fosforany wapnia*. Istnieją 3 fosforany wapnia: *jednofosforan*, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, *dwufosforan*, CaHPO_4 i *trójfosforan*,

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Ten ostatni jest w wodzie nierozpuszczalny. Występuje on w przyrodzie pod postacią apatytu i fosforytów i jest główną częścią składową kości kręgowców. Fosforany stanowią niezbędny pokarm roślin, który w miarę wyczerpania gleby musi być jej dostarczany w postaci sztucznych nawozów. Ponieważ naturalne fosforyty nie są rozpuszczalne w wodzie, przeto nie mogą być bezpośrednio asymilowane przez rośliny. Z tego względu poddaje się je działaniu kwasu siarkowego, który zamienia trójfosforan wapnia na mieszaninę jedno- i dwufosforanu:



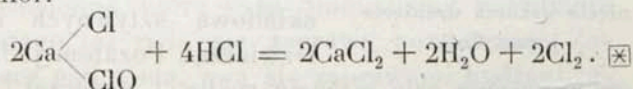
Mieszanina ta, łatwo rozpuszczalna w wodzie, stanowi cenny środek użyźniający i znana jest pod nazwą *superfosfatu*. ☒

☒ *S. Podchloryn wapnia*, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ otrzymuje się przez nasywanie wody wapiennej chlorem i wyparowywanie roztworu w próżni. W przemyśle otrzymuje się produkt techniczny, zawierający mieszaninę chlorku wapnia z podchlorynem, przez przepuszczanie chloru nad wapnem lasowaniem w komorach ołowiowych aż do nasycenia:



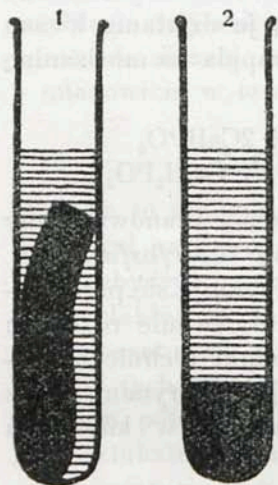
Produkt ten, znany pod nazwą *chlorku bielącego* albo *wapna bielącego*, jest proszkiem bezpostaciowym o dość zmiennym składzie. Pod wpływem kwasów (nawet słabych, jak np. octowy) wydziela się z chlorku bielącego wolny kwas podchloryny, który wywiera działanie utleniająco-bielące. ☒

☒ Kwas solny zostaje utleniony przez podchloryn i wydziela wolny chlor:



☒ Z równania powyższego wynika, że »chlerek bielący« wydziela tylko połowę zawartego w nim chloru w stanie wolnym. Jest to ta część chloru, która wchodzi w skład podchlorynu. Metodę tę stosują technicy do oznaczania zawartości »chloru aktywnego«. Dobry preparat techniczny zawiera około 35% »aktywnego chloru«. Chlerek bielący używa się przeważnie do bielenia materyj włóknistych, zwłaszcza wyrobów lnianych

i bawełnianych (por. tom I, str. 362). Proces bielenia wykonuje się zapomocą rozcieńczonych roztworów »chlorku«, które zakwasza się niewielką ilością kwasu octowego w celu wydzielenia wolnego kwasu podchlorawego. Sam proces bielenia polega na utlenianiu barwników organicznych, zawartych w naturalnych materiałach włóknistych. Środkiem utleniającym jest



Rys. 63.

Wpływ jonów Ca^{++} na krzepnięcie krwi: probówka 1 zawiera krew zwykłą, zakrzepłą po wypuszczeniu jej z organizmu; probówka 2 zawiera krew, zadaną szczawianem amonu, który zatrzymuje proces krzepnięcia wskutek usunięcia jonów Ca^{++} .

w tym wypadku tlen »in statu nascendi«, powstający wskutek rozkładu kwasu podchlorawego. Po bieleniu materiał lub przędza musi być bardzo dokładnie przemyta, aby kwasy, pozostałe po bieleniu (np. kwas solny), zostały zupełnie usunięte. ☒

☒ *T. Szczawian wapnia, CaC_2O_4 .* Jest on trudnorozpuszczalny w wodzie i wypada z roztworów soli wapniowych wskutek dodania do nich roztworu szczawianu amonu, w postaci białego drobnokrystalicznego osadu. Ze względu na trudnorozpuszczalność i na łatwość sączenia nadaje się on doskonale do ilościowego oznaczania wapnia. Osad po przemyciu suszy się w temperaturze 105° i waży się jako sól uwodnioną: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, albo praży się i waży się CaO . ☒

☒ *U. Działanie fizjologiczne.* Wzmiankowaliśmy już wyżej, że wapń w postaci jego soli nierozpuszczalnych, np. węglanu, fosforanu, fluorku, stanowi część składową sztywnych organów roślin i zwierząt. Poza tem jednak jon Ca^{++} odgrywa ważną rolę w życiu roślin i zwierząt. Znajdujemy go więc we wszystkich sokach roślinnych i zwierzęcych. Jaką rolę jony wapnia odgrywają we krwi, wynika z nader interesujących doświadczeń Ringera nad działaniem serca żaby nazewnątrż organizmu. Jeżeli serce żaby, po wyjęciu go z ciała, przepłukiwać roztworem, posiadającym ten sam skład, jaki posiada normalna krew (mianowicie: 0,626% NaCl , 0,025% KCl i 0,25% CaCl_2), wówczas serce żaby bije dalej i może działać w ciągu 24 go-