

węglanu wapna, zawierające 47% czyli 5 eq. wody. Kryształki te w  $+30-40^{\circ}$  rozkładają się, na wodę i węglan wapna zwyczajny.

192. Węglan wapna w związku z węglanem sody tworzy *Gay-Lussit*, minerał w Ameryce odkryty. Skład ma:  $\text{CO}_2, \text{CaO} + \text{CO}_2, \text{NaO} + 5\text{HO}$ . Woda go nie rozkłada; lecz po wypędzeniu wody krystalizacyi przez wypalenie, rozpuszcza węglan sody, zostawia węglan wapna.

193. Chloran wapna,  $\text{ClO}_2, \text{CaO}$ , z trudnością krystalizuje; łatwo rozpuszcza się w wodzie i w alkoholu; w powietrzu topnieje; na węglach rozżarzonych zachowuje się jak sól potażu. Wyrabiają go bezpośrednio; razem z chlorkiem calcium tworzy się w mierném ogrzaniu podchloronu wapna. Można go użyć do wyrobienia chloranu potażu, przez rozkład podwójny z chlorkiem potassium.

194. Podchloron wapna,  $(\text{ClO}, \text{CaO})$  zwykle nazywany *chlorkiem wapna*, jest bezwątpienia jedną z najużyteczniejszych soli; służy do bielenia, do niszczenia przykrych wyziewów i t. d. Czysty podchloron wapna otrzymują: mieszając roztwór kwasu podchlorowego z nadmiarem mleka wapiennego; jeżeli bowiem kwas podchlorowy zostaje w roztworze, podchloron rozkłada się na chloran i chlorek  $= 3(\text{ClO}, \text{CaO}) = \text{ClO}_2, \text{CaO} + 2\text{ClCa}$ . Roztwór podchloronu powraca kolor błękitny zecerwienionemu lakmusowi, lecz go wkrótce niszczy.

195. Chlorek wapna handlowy, jest mieszaniną podchloronu z chlorkiem calcium i nadmiarem wapna. Wyrabiają go dla fabryk działaniem chloru na

wodnian wapna; chlor wywiązany w kotle ołowianym (Metalloidy k. 77 fig. 42), wpływa do izb, w których ustawiono półki z drzewa, pokryte warstwami wodnianu wapna na 2 cent. grubemi. Niekiedy izby są niskie; wodnian wapna leży na podłodze, warstwą 5—6 cent. grubą; w tym razie potrzeba go ciągle przerabiać dla odnowienia powierzchni. Nakoniec wyrabiają *chlorek wapna ciekły*, prowadząc chlor do naczyń w połowie napełnionych rzadkiem mlékiem wapienném, które ciągle w ruchu utrzymują, ażeby ułatwić połykanie chloru.

Chlorek wapna stały, ma postać proszku białego; wyziewa zapach właściwy kwasowi podchlorowemu. Rozpuszcza się w wodzie, zostawiając nadmiar wapna. Kwasy słabe wydzielają kwas podchlorowy; lecz używając ich w nadmiarze, kwas podchlorowy działa na kwas solny z chlorku calcium wywiązany, wydaje chlor i wodę ( $\text{ClO} + \text{ClH} = 2\text{Cl} + \text{HO}$ ). W rozkładzie z tego działania wynikającym, wywiązuje się cała ilość chloru przez wapno połkniętego, jak objaśnia wzór następujący:  $2\text{Cl} + 2\text{CaO} = \text{ClOCaO} + \text{ClCa}$ ,  
 $\text{ClO}, \text{CaO} + \text{ClCa} + 2\text{Kw} = 2(\text{Kw.CaO}) + 2\text{Cl}$ .

Widocznie więc, w wielu przypadkach można chlor zastąpić chlorkiem wapna; w małej bowiem objętości wiele chloru zawiera i działaniem kwasów opuszcza.

Roztwór chlorku wapna ciekawą okazuje własność, że w zetknięciu z superoxydem manganu, z kwasorodnikiem miedzi, merkuryuszu i żelaza, nawet na zimno wywiązuje ciągły strumień kwasorodu, który w ten czas dopiero ustaje, gdy się chlorek wapna całkowi-



cie na chlorek calcium zamienił. Materye organiczne rozkłada; kolory roślinne niszczy. Działanie jego odbywa się bardzo wolno, gdy zawiera nadmiar wapna. Tynktura błękitna lakmusu, z roztworem chlorku pomieszana, nie zmienia koloru; lecz jeżeli dodano kwasu nawet najslabszego, kwas podchlorowy uwolniony natychmiast działa.

196. Chlorek wapna fabryczny, może być rozmaitej dobroci; ma nie jednakową władzę bielącą, potrzeba więc poznać sposoby ocenienia jego wartości handlowej. Do tego prowadzą próby chlorometryczne (Essais chlorométriques). Dobroć chlorków wapna, widocznie jest w prostym stosunku ilości materyi farbującej, przez jednakowe ich ciężary wybieloniej; albo w stosunku odwrotnym ilości chlorków wapna, potrzebnych do wybielenia jednakowej ilości materyi farbującej. Próba pierwszym sposobem wykonywana ma swoje niedogodności; dlatego zwykle postępuje się drugim. Za materyą farbującą użyto roztworu indygo w kw. siarczanym, rozlanego wodą w takim stosunku, że 1 litr rozcieku błękitnego zostaje zupełnie odfarbowanym, przez 1 litr suchego chloru, w T. 0°, pod ciśnieniem 0,76. Potrzeba więc przedewszystkiém wyrobić roztwór normalny chloru, zapomocą którego roztwór indygo będzie mianowanym (titrée). Z pomiędzy sposobów podawanych, najdogodniejszy jest następujący: Flaszę napełnia się chlorem suchym i zamyka korkiem szklanym; oznaczywszy temperaturę i presyą barometryczną w czasie odmierzenia gazu, szyję flaszki zanurza się w słabym roztworze potażu. Zwolnia-

jąc nieco korek, wejdzie mała ilość roztworu alkalicznego; potrzeba z nim flaszę zamknąć i bez wyjęcia szyi z roztworu kilka razy wstrząsnąć, ażeby ułatwić działanie; chlor zostaje półknięty przez potaż, tworzy się więc próżnia; zwalniając korek powtórnie wchodzi ług alkaliczny, który po zamknięciu flasz, nanowo część chloru połyka i t. d. Powtarza się to kilkakrotnie, dopóki absorbey chloru nie ustanie. Jeżeli chlor był czysty, flasz w całości napełni się ługiem alkalicznym; w razie domieszania powietrza, widocznie część nie będzie absorbowana; zawsze jednak objętość ługu, który wszedł do flasz, jest równa objętości chloru. Jeżeli więc w chwili zamknięcia flasz, chlor znajdował się w temperaturze ( $0^{\circ}$ ) i pod ciśnieniem normalnem ( $0,^{m}76$ ), ług alkaliczny zawiera objętość chloru równą swojej i takiemu roztworowi przyznajemy miano czyli tytuł = 100. Gdy temperatura i ciśnienie w chwili zamknięcia chloru jest inne, roztwór alkaliczny zawiera objętość tego gazu, wyrażoną przez  $\frac{1}{1+0,00375 t.} \cdot \frac{b}{0,76}$  objętości chloru w okolicznościach normalnych; jego miano będzie:  $100 \frac{1}{(1+0,00375 t.)} \cdot \frac{b}{0,76}$  (\*). Zapomocą tego roztworu chlorowego, oznaczamy ile ma być rozcieńczony roztwór indygo, ażeby jego 50 centymetrów sześć. były zupełnie odfarbowane, działaniem  $50 \cdot \frac{1}{1+0,00375 t.} \cdot \frac{b}{0,76}$  ługu chlorowego. Unikając dłu-

(\*)  $b$  wyraża ciśnienie barometryczne, w chwili zamknięcia flasz.



gich w tym względzie poszukiwań, potrzeba zrobić przygotowawczą próbę roztworu indygowego. Odmierza się zapomocą pipetki (fig. 17 D.) 50 cent.sz. i przelewa do naczynia *E*, postawionego na ćwiartce papieru; następnie napełnia się biurette (*F*) do 0° roztworem chlorowym, i z wolna dodaje do roztworu indygo, dopóki nie nastąpi zupełne odfarbowanie. Przypuśćmy że użyto *n* podziałek; ponieważ każda obejmuje pół centimetra,  $\frac{n}{2}$  wyraża liczbę centimetrów sześć. ługu i tytuł roztworu indygo będzie:  $n \cdot \frac{1}{1+0,00375 t} \cdot \frac{b}{0,76}$ .

Jeżeli powyższe wyrażenie obliczone daje 175, widocznie do 100 cz. roztworu indygo potrzeba dodać tyle wody, że objętość jego będzie 175; tym sposobem otrzymamy *roztwór normalny indygo*, mający miano = 100. Próba wykonywa się tym sposobem: z różnych miejsc chlorku wapna, który ma być oceniony, bierze się małe kawałki, mające razem przedstawić średni skład całej masy chlorku. Z tych próbek odważa się 10 gr. i z małą ilością wody uciera w moździerzyku szklanym lub porcelanowym, potem dodaje się więcej wody, i zlewa się do filtru umieszczonego na flaszce *A*, obejmującej 1 litr. do znaczku *a*, *b*. Opłukawszy moździerzyk kilka razy wodą, potrzeba ję tyle dolać, ażeby roztwór cały litr. zajmował. Wszystkie rozcieki razem zebrane, dokładnie się miesza przecikiem szklanym. Takim roztworem wyjaśnionym, napełnia się biuretka. Z roztworu normalnego indygo odmierza się 50 c. sz. pipetką *D* do naczynia *E*, na papierze białym postawionego; ciągle mieszając go, powoli

wlewa się roztworu odfarbującego. Będąc blisko odfarbowania, potrzeba roztwór chlorowy dodawać kroplami. Dajmy że użyto 115 podziałek do odfarbowania roztworu błękitnego; tytuł więc chlorku będzie:  $\frac{100}{115} = 86^{\circ},9$ . Gdyby można było biuretką dodawać roztwór błękitny, do objętości 50 c. s. chlorku rozpuszczonego, widocznie tytuł jego bezpośrednio wyrażałaby liczba podziałek użytych. Lecz w tém postępowaniu próba byłaby mylną, ponieważ roztwór indygo zawiera nadmiar kwasu; pierwsze ilości dodane wywiązują więcej chloru, niż potrzeba do zniszczenia indygo, z którym się spotyka, a tém samém odchodzi wiele gazu bez działania. Przeciwnie, lejąc chlorek do indygo, chlor nie ginie znajdując nadmiar farbnika.

197. Roztwór indygo łatwo się zmienia w przechowaniu; może więc dawać mylne wypadki, dlatego zastąpiono go w próbach chlorometrycznych roztworem kwasu arsenikowego w kw. solnym. Użycie jego polega na tém, że chlor wolny, zamienia kwas arsenikowy na arseniny i na kolor błękitny roztworu indygo niedziała, dopóki ta zamiana nie nastąpi. *Roztwór normalny arsenikowy* w 1 litrze zawiera  $4^{\text{gr}},439$  kw. arsenikowego; jeżeli zachodzi wątpliwość co do czystości kwasu, wypada miano jego oznaczyć zapomocą normalnego roztworu chlorowego. Próba wykonywa się jak z roztworem indygo. Potrzeba odmierzyć 50 c. s. roztworu arsenikowego, dodać kroplę roztworu indygo; następnie dodawać biuretką roztwór chlorku, który ma być probowany. Po zupełném zniszczeniu koloru, uważa się



liczbę podziałek użytych. W tej próbie musimy użyć nieco więcej roztworu chlorowego, niż wymaga zamiana na kwas arsenikowy, ponieważ część zużywa się na zniszczenie roztworu indygo; lecz tę ilość można oznaczyć i od użytego chlorku odciągnąć.

198. Saletran wapna,  $\text{NO}_3, \text{CaO} + 4\text{HO}$ , łatwo wyrobić bezpośrednio; krystalizuje w długie słupy 6cio-kątne, zawierające 4 eq. wody; w powietrzu topnieje, łatwo się przez ogrzanie rozkłada i wapno zostawia. Znajduje się w materiałach saletrowych. *Berzelius* odkrył go w wodach studzien sztokholmskich.

199. Fosforan wapna, jest w rozmaitych stopniach nasycenia:

a) Wlewając chlorek calcium do fosforanu sody  $\text{PO}_3, 3\text{NaO}$ , opada fosforan zasadowy  $3(\text{PO}_3, 3\text{CaO}) + 2\text{HO}$  galaretowaty, biały, w wodzie nierozpuszczalny. Tworzy się także, strącając chlorkiem calcium fosforan alkaliczny, amoniakiem zaostrozony. *Apatit*, minerał krystalizowany w słupy 6cio-kątne, jest tym fosforanem, w związku z chlorkiem calcium,  $3(\text{PO}_3, 3\text{CaO}) + \text{ClCa}$ .

b) Fosforan obojętny,  $\text{PO}_3 + (2\text{CaO}, \text{HO}) + 5\text{HO}$ , biały, krystaliczny, nie rozpuszcza się w wodzie czystej, lecz w napojonej kw. węglanym. Opada w roztworze chlorku calcium, dodając do niego kroplami fosforanu sody zwykłego  $= \text{PO}_3, 2\text{NaO}, \text{HO}$ . Znajduje się rozpuszczony w wielu wodach mineralnych.

c) Dygerując kości palone z kw. siarczanym, tworzy się gips, który jako sól bardzo mało rozpuszczalna opada, w roztworze zostaje fosforan wapna,

$\text{PO}_3, \text{CaO}, 2\text{H}_2\text{O}$ , niewłaściwie dwufosforanem nazywany, który w drobne łuszczyki krystalizuje, gdy roztwór jest dostatecznie zagęszczony. Sól ta służy do wyrobienia fosforu; wypalona do czerwoności topi się, na materyę po ostygnięciu szklistą i zamienia się na *metafosforan*, całkowicie nierozpuszczalny w wodzie.

d) Fosforan kości ma wyrażenie  $3\text{PO}_3, 8\text{CaO}$ ; można go uważać za połączenie dwóch soli  $\text{PO}_3, 2\text{CaO} + 2(\text{PO}_3, 3\text{CaO})$ . Kości zwierząt zawierają  $\frac{3}{4}$  tego fosforanu i  $\frac{1}{4}$  węglanu wapna; znajduje się także bardzo obficie w naturze, tworząc minerał *fosforyt*. Strąca amoniak z roztworu fosforanów w kwasach; nakoniec opada, gdy dodano chlorku calcium do roztworu zwykłego fosforanu sody, albo do fosforanu amoniaku zawierającego nadmiar alkali. Fosforan kości jest biały, bezkształtny, w ogniu niezmienny.

Wszystkie fosforany, wyjąwszy sól kwaśną, nie rozpuszczają się w wodzie, lecz są łatwo rozpuszczalne w kwasach, nawet w kw. węglanym. Według *Lassaigne*, woda zawierająca 1 ob. kw. węglanego, może w  $+10^\circ$  rozpuścić 0,000750 fosforanu wapna, z soli wapiennej strąconego. Z kości przez leżenie w ziemi spróchniałych, rozpuszcza więcej (0,000300) niż ze świeżych (0,000166). To zachowanie się fosforanów objaśnia działanie kości za nawóz użytych, i jaką drogą kwas fosforyczny dostaje się do ziarn zbożowych, dla których jest pierwiastkiem koniecznym.

200. *Sole wapienne* charakteryzują się szczególniej zachowaniem względem kwasu szczawowego i szczawianów; dają z nimi osad nierozpuszczalny w wodzie



i słabych kwasach organicznych, lecz rozpuszczalny w kw. solnym i saletrzanym. Szczawiany mogą okazać bardzo małe ilości wapna, są dla niego odczynnikami czułym; służą nietylko do wykrycia bytności wapna, ale zwykle w stanie szczawianu oddzielają je od innych pierwiastków.

Amoniak nie daje osadów w solach wapna. Potaż i soda strącają osad biały, galaretowy. Kwas siarczany i jego sole rozpuszczalne, strącając osad biały gipsu; jeżeli roztwór rozcieńczony, osad nie następuje, lecz za dodaniem alkoholu natychmiast opada.

201. Wapno jest ciałem nadzwyczaj użyteczném; znajduje się w naturze obficie; połączone z kw. węglanym i siarczanym, wchodzi do składu rozmaitych gruntów, jest w nich pierwiastkiem koniecznym, szczególnie dla roślin groszkowych (koniczyna, lucerna, groch, wyka, i t.d.), które bez obecności wapna niedobrze rosną. Służy także do rozrobienia gruntów; uwalniając z ich części składowych materye alkaliczne, nadaje ziemi wysoki stopień żyzności. W ogóle wapno, jako silny działacz chemiczny, ma wielorakie zastosowania; wyrabianie jego jest nadzwyczaj upowszechnione.

Materiały z których wapno otrzymują, znajdują się prawie we wszystkich formacyach ziemskich; tworzą w nich możne pokłady wapienia, marmuru, kredy i t. d. Wszystkie są węglanem wapna, który przez samo działanie ognia traci kw. węglany, zamienia się na wapno kaustyczne czyli palone. Otrzymywanie wapna kaustycznego czyli *palenie wapna* odbywa się na wielką skalę w piecach rozmaitej budowy, mniej więcej ko-

rzystnie, ze względu na zużycie materiału opałowego i dobroć wapna. Średnio biorąc otrzymują 72% objętości, albo 52% wagi kamienia wapiennego.

202. Kamienie wapienne, do palenia używane, będąc różnorodnego pochodzenia, i zajmując rozległe na ziemi przestrzenie, muszą różnić się w składzie; dlatego wapno z nich otrzymywane posiada odmienne przymioty. Rozbiory chemiczne okazały, że oprócz węglanu wapna zawierają równokształtne z nim węglany: żelaza, manganu i magnezyi. Zasób węglanu magnezyi dochodzi niekiedy znacznej ilości; wtenczas wapień staje się *dolomitowym*. Oprócz nich może być obecną krzemionka i glina, które łącząc się w rozmaitych stosunkach jako *głina*, tworzą część w kwasach nierozpuszczalną. Nakoniec, prawie ze wszystkich kamieni wapiennych palonych woda wyciąga małe ilości alkaliów, które długi czas uchodziły baczności analityków, dlatego że się ich obecności nie spodziewano, albo w postaci krzemianu razem z gliną pozostawały i nie były odróżnione. Obecność alkaliów jest główną przyczyną żyzności marglu.

W paleniu kamieni wapiennych, naprzód odchodzi woda i materye bituminowe; oddalenie kw. węglanego wymaga wyższej temperatury; łatwiej następuje w piecu niż w tygielkach, co ztąd pochodzi, że gazy chętniej uwalniają się ze związków, gdy je atmosfera innego gazu otacza. Węglan wapna w rurce porcelanowej do czerwoności ogrzany, nie wywiązuje kwasu węglanego; lecz jeżeli przez nią strumień gazu albo pary wodnej przechodzi, rozkład natychmiast się odbywa.