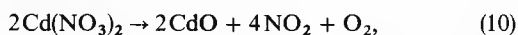


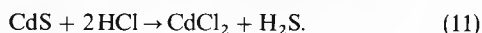
padom kadmij-nitrata (ili karbonata):



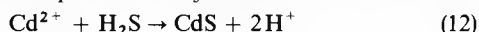
a u industrijskom mjerilu dobiva se oksidacijom kadmijevih para sa zrakom. S vodikom ili ugljikom na povišenoj temperaturi lako se reducira u elementarni kadmij.

Kadmij-oksidi nalazi široku primjenu u mnogim oblastima industrijske proizvodnje. U galvanotehnici služi kao glavni sastojak u kupeljima za elektrolitiranje kadmijem. Upotrebljava se u proizvodnji materijala otpornih prema visokim temperaturama, te visokokvalitetnih emajla. Kadmij-oksidi služe i kao katalizatori u mnogim reakcijama polimerizacije, hidrogenacije itd.

Kadmij-sulfid, CdS, krutina izrazite žute boje, koja se kao mineral grinokit nalazi u prirodi. Gustoća mu iznosi $4,8\text{gcm}^{-3}$. U razrijeđenim kiselinama vrlo je slabo topljiv, ali ga koncentrirane kiseline otapaju uz razvijanje sumporovodika:

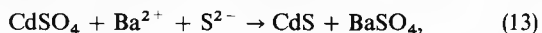


Stajanjem u vlažnoj atmosferi i na suncanom svjetlu kadmij-sulfid prelazi u bijeli kadmij-sulfat. Pripravljaju se uvođenjem sumporovodika u otopine s kadmij-ionima:



ili precipitacijom kadmij-iona sa sulfid-ionima.

Kadmij-sulfid se upotrebljava kao pigment, kojem se boja može mijenjati od svijetložute do jarkocrvene dodatkom tamnocrvenog kadmij-selenida (CdSe) i cink-sulfida. Miješa se dobro s lanenim uljem i mnogo se upotrebljava kao slikarska boja (kadmijevo žutilo), zatim za bojenje gume i emajla te u proizvodnji crvenog stakla. Međusobnim taloženjem kadmij-sulfata i barij-sulfida nastaje žuti litopon (kadmijev litopon):



koji se također upotrebljava kao pigment. Boja mu ovisi o omjeru reaktanata i može se mijenjati od svijetložute do tamnocrvene. Vrlo čisti kadmij-sulfid nalazi primjenu u fotoosjetljivim uređajima.

Kadmij-klorid, CdCl₂, t.t. 568°C t.k. 965°C, krutina u obliku bezbojnih, blistavih kristala, dobro topljiva u vodi, alkoholu i acetonu. S vodom tvori različite hidrate (sa 1, 2,5 i 4 molekule vode). Može se lako pripremiti otapanjem kadmija ili kadmij-oksida u solnoj kiselini. Kao i ostali halogenidi kadmija (osim kadmij-fluorida), u vodenim otopinama pokazuje manju molarnu provodnost od sličnih soli drugih elemenata. Razlog je toj neočekivanoj pojavi postojanje nedisociranih molekula kadmij-klorida u vodenim otopinama i stvaranje autokompleksnih iona $[\text{CdX}_3]^-$ i $[\text{CdX}_4]^{2-}$, gdje je X = Cl, Br ili I. Kadmij-klorid se upotrebljava kao apsorpcijsko sredstvo za sumporovodik, u mikroskopskoj tehnici, galvanotehnici, bojadisarstvu, fotografiji itd.

Kadmij-sulfat, CdSO₄, postoji kao bezvodna sol ili hidrat. Najčešće kristalizira kao 3CdSO₄ · 8H₂O u obliku bezbojnih kristala koji se na zraku raspadaju. Vrlo je topljiv u vodi, ali netopljiv u alkoholu. Bezvodni kadmij-sulfat tali se na 1000°C. Pripravljaju se otapanjem metalnog kadmija ili kadmij-oksida u sumpornoj kiselini. Upotrebljava se kao elektrolit u normalnim Westonovim člancima, u medicini, galvanotehnici, pripremi pigmenta i sl.

Kadmij-nitrat, Cd(NO₃)₂ · 4H₂O, t.t. 59,8°C, t.k. 132°C, krutina u obliku bezbojnih igličastih kristala, vrlo topljivih u vodi. Zagrijavanjem se prvo tali i topi u vlastitoj kristalnoj vodi, a zatim se rasпада u kadmij-oksidi uz razvijanje smeđeg NO₂. Može se pripremiti otapanjem kadmija u dušičnoj kiselini. Upotrebljava se u proizvodnji ploča za akumulatore i u industriji stakla i porculana.

PROIZVODNJA KADMIJA U SVIJETU I U JUGOSLAVIJI

Kadmij se dobiva samo prilikom proizvodnje drugih metala, naročito cinka i olova, pa su i proizvedene količine kadmija vezane uz potrebe, upotrebu i potrošnju tih metala. Od 1930.

do 1960. godine svjetska proizvodnja kadmija porasla je od 1900t na 11400t godišnje, a zadnjih godina uglavnom stagnira (tabl. 1).

Tablica 1
PROIZVODNJA KADMIJA U t

Godina	1970	1971	1972	1973	1974	1975
Svjetska proizvodnja	16400	15200	16500	17200	17400	15600
Proizvodnja u Jugoslaviji	150	140	133	136	140	150

U Jugoslaviji se u rudniku Trepča vadi olovna i cinkova ruda s primjesama kadmija. Kadmij proizvodi tvornica Zorka u Šapcu. U 1965. godini u Jugoslaviji je proizvedeno 45t kadmija, a posljednjih se godina proizvodnja bitno ne mijenja (tabl. 1).

D. Štefanović

LIT.: M. C. Sneed, R. C. Brasted, Comprehensive inorganic chemistry. Vol. 4, Van Nostrand Co., Princeton 1955. — C. J. Smithells, Metals reference book. Butterworths, London 1962. — J. Fieser, Die metallische Rohstoffe. Bd. XVII, Enke, Stuttgart 1966. — B. J. Aylett, The chemistry of zinc, cadmium, and mercury. Pergamon Press, Elmsford, N.Y. 1975.

B. Đurković D. Štefanović

KALCIJ (Calcium, Ca), kemijski element druge glavne skupine periodnog sustava (skupine tzv. zemnoalkalijskih elemenata), s relativnom atomskom masom 40,08 i atomskim brojem 20. Prirodni je kalcij smjesa od 6 stabilnih izotopa (tabl. 1). Od poznatih osam umjetnih, nepostojanih, radioaktivnih izotopa kalcija od značenja su ⁴⁵Ca i ⁴⁷Ca, koji se upotrebljavaju kao radioaktivni obilježivači. Prikladniji za upotrebu jest ⁴⁷Ca, jer je zbog kraćeg vremena poluraspada (4,8 dana) manje opasan i daje se lakše pratiti jer se rasпада uz elektronsku i gama emisiju. Dobiva se bombardiranjem neutronima ⁴⁶Ca, koji se za tu svrhu odjeljuje iz prirodne smjese izotopa elektromagnetskom separacijom. ⁴⁵Ca rasпада se uz elektronsku emisiju u ⁴⁵Sc s vremenom poluraspada od 165 dana.

Tablica 1
IZOTOPSKI SASTAV PRIRODNOG KALCIJA
(MJERENJA OBJAVljena 1974)

Izotop	⁴⁰ Ca	⁴² Ca	⁴³ Ca	⁴⁴ Ca	⁴⁶ Ca	⁴⁸ Ca
Sadržaj %	96,94	0,65	0,14	2,08	0,03	0,19

Elektronska struktura atoma kalcija u osnovnom stanju jest $[\text{Ar}]4s^2$, sa prvom energijom ionizacije od 589kJmol^{-1} i drugom od 1145kJmol^{-1} , i koeficijentom elektronegativnosti 1,0 na Paulingovoj ljestvici. Ta svojstva uvjetuju veliku kemijsku reaktivnost kalcija koja se ostvaruje uz otpuštanje dvaju lako otcjepljivih elektrona, pri čemu nastaje Ca²⁺-ion sa stabilnom elektronskom strukturom tako da su spojevi kalcija u ogromnoj većini ionske prirode.

Zbog svoje velike reaktivnosti u prirodi se nalazi isključivo vezan u spojevima. Prema rasprostranjenosti peti je element i čini 3,6% zemljine kore. Sastavni je dio vulkanskih stijena (2,9%), tla (1,37%), oceana (0,042%), a nalazi se i u silikatnim meteoritima (1,97%), Mjesečevim stijenama (10,3%) i u atmosferi Sunca.

Prema kemijskom sastavu, minerali kalcija su karbonati, sulfati, fosfati, halidi, arsenati, antimonati, niobati, tantalati, vanadati, borati i silikati.

Prirodni kalcij-karbonat glavna je sirovina za dobivanje kalcija i njegovih spojeva. Nalazi se u ogromnim količinama u različitim stijenama, najviše u heksagonalnoj kristalnoj strukturi (kao mineral *kalцит*) stabilnoj na običnoj temperaturi, mnogo rjeđe u ortorombskoj (kao mineral *aragonit*) koja je na običnoj temperaturi metastabilna. Najčišći kalцит nalazi se na Islandu u velikim, pravilnim kristalima kao mineral *islandski*

dvolumac, poznat kao mineral za izradbu optičkih proizvoda (zbog izvanredne optičke anizotropije).

Najrašireniji prirodni materijal od kalcij-karbonata jest vapnenac. Obično se sastoji od kalcita s različitim količinama primjesa, npr. spojeva magnezija, silicija, željeza, aluminija, organskih tvari, gline. Aragonitni vapnenaci dosta su rijetki. Nalaze se npr. na Floridi, Bahamskim otocima. Vapnenac je sediment nastao taloženjem vapnenačkih dijelova uginulih sitnih morskih organizama ili kalcij-karbonata iz otopine u vodi.

Vapnencu sličan sediment, također od ostataka uginulih organizama, jest *kreda*. Osim toga, i mnogi drugi prirodni sedimenti sadrže mnogo kalcij-karbonata, npr. *pješčanjak* (sediment od kalcij-karbonata i čestica kremenog pijeska).

Važan prirodni materijal od kalcij-karbonata jest i *mramor*. Nastao je rekristalizacijom pod tlakom tako da su u njemu kristali kalcij-karbonata međusobno stisnuti.

Velike količine prirodnog kalcij-karbonata nalaze se i u *dolomitima*. To su homogene ekvimolarne smjese kalcij-karbonata i magnezij-karbonata, izlučene u obliku kristala mješanaca, nastale zbog kristalne izomorfije tih spojeva.

Znatne količine prirodnog kalcij-karbonata nalaze se i u dijelovima živih organizama. U nekim koraljima, biserima i ljušturama školjki nalazi se prirodni kalcij-karbonat i u obliku aragonita.

Gospodarski važni minerali kalcija još su *sadra* (gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), *anhidrit* (CaSO_4), *apatit* ($\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$) i *fluorit* (CaF_2). Apatit i fluorit u prvom redu upotrebljavaju se kao izvori fosfora i fluora (v. *Fosfor*, TE5, str. 507; v. *Fluor*, TE5, str. 493).

U vulkanskim se stijenama kalcij pojavljuje u obliku silikata kao mineral *volastonit* (CaSiO_3) i u brojnim složenijim silikatima koji mogu sadržavati magnezij, mangan, aluminij, željezo, titan, odnosno krom. *Anortit* ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) je najčešći sastojak silikatnih stijena. Kalcij se nalazi u tlima i u obliku različitih spojeva nastalih erozijom stijena, i u površinskim vodama i moru u obliku sulfata, klorida, hidrogenkarbonata itd.

Vapnenac i vapno vjerojatno su bili poznati već u doba kad se čovjek naučio služiti vatrom. Također se u pretpovijesnim vremenima upotrebljavalo gašeno vapno za dobivanje morta. Theophrastus (~300) opisuje svojstva kalciniranog gipsa kao tvari koja miješanjem s vodom otvrdne uz razvijanje topline. Dioscorides (god. 75) opisuje dobivanje žeženog vapna iz ljuštura školjki, vapnenaca i mramora zagrijavanjem do bijelog usijanja. Istodobno Plinije Stariji u *Naturalis historia* opisuje proces prženja i gašenja vapna. Kalcij su nezavisno jedan od drugoga otkrili H. Davy, I. I. Berzelius i A. Pontin 1808. Ime kalcij potječe od latinske riječi *calx*, *vapno*.

ELEMENT KALCIJ

Elementarni kalcij je srebrnobijeli, veoma mekani metal, koji se može formirati lijevanjem, prešanjem ili valjanjem. Jedan je od najboljih električnih vodiča (tabl. 2). Kristalizira u više alotropskih modifikacija. Do 464°C stabilna mu je struktura s plošno, iznad toga s prostorno centriranom kubičnom rešetkom.

Standardni redoks-potencijal sustava $\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$ prema normalnoj vodikovoj elektrodi jest $-2,87\text{V}$, pa je elementarni kalcij snažno redukcijsko sredstvo. Može se čuvati u inertnoj atmosferi i pod slabo reaktivnim tekućinama kao što je petrolej. Relativno je inertan prema suhom kisiku i dušiku na običnoj temperaturi, te se može čuvati i na suhom zraku (s manje od 30% relativne vlažnosti). S vodom reagira burno uz razvijanje vodika. Na vlažnom zraku presvuče se kožicom oksida, a fino usitnjen zapali se. S kisikom kalcij reagira burno iznad 300°C pri čemu nastaje kalcij-oksidi CaO , a s dušikom na 900°C ,

stvarajući nitrid Ca_3N_2 . S fluorom lako reagira i na običnoj temperaturi, a iznad 400°C burno i s ostalim halogenidima.

S amonijakom stvara heksaminkalcij $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$ i kalcij-amid $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$, a sa CO_2 kalcij-karbid CaC_2 i kalcij-oksidi CaO . Pri temperaturi iznad 400°C izgara u vodik stvarajući kalcij-hidrid CaH_2 .

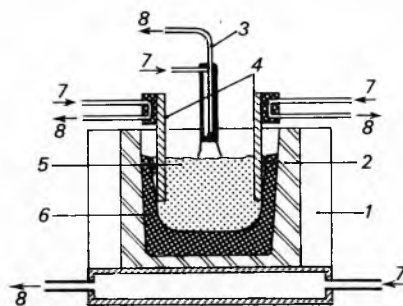
S alkoholima reagira stvarajući alkoksidi i vodik.

Dobivanje elementarnog kalcija

Više od 35 godina, sve do početka drugoga svjetskog rata kalcij se isključivo proizvodio elektrolizom taline kalcij-klorida, najviše u Francuskoj i Njemačkoj. Danas se kalcij uglavnom proizvodi u SAD i Kanadi ekonomičnijim postupkom aluminotermijske redukcije kalcij-oksida.

Kalcij se može dobiti i nizom drugih postupaka od kojih je najvažniji postupak termičkog raspada kalcij-karbida na $1720\text{--}1770^\circ\text{C}$, pod tlakom $\sim 0,65\text{--}1,3\text{mbar}$ u grafitnoj aparaturi. Međutim, nema podataka da se ovaj postupak upotrebljava u industrijskom mjerilu.

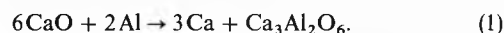
Dobivanje kalcija elektrolizom. Kao sirovina za dobivanje kalcija elektrolizom upotrebljava se kalcij-klorid koji se dobiva pri proizvodnji sode po Solvayu (v. *Natrij*), pošto se potpuno osuši i doda mu se malo taljiva (kalcij-fluorida ili kalij-klorida).



Sl. 1. Princip reaktora za elektrolizu taline kalcij-klorida. 1 čelično kućište, 2 grafitna obloga, 3 katoda, 4 anoda, 5 talina, 6 čvrste soli, 7 ulazi i 8 izlazi rashladne vode

Reaktor za elektrolizu rastaljenog kalcij-klorida (sl. 1) ima grafitom obloženo kućište, kojemu je dno hladeno vodom. Radna temperatura reaktora jest $780\text{--}800^\circ\text{C}$. Na početku ona se postiže provođenjem izmjenične struje kroz elektrolit i zatim održava termičkim efektom istosmjerne struje. Sloj nerastaljenih soli štiti grafitnu oblogu od reakcije s talinom. Kalcij se izlučuje na vodom hladenoj željeznoj ili grafitnoj katodi, koja se, kako na njoj raste depozit proizvoda, postepeno izvlači iz taline. Izlučeni kalcij zaštićen je od oksidacije slojem skrućene taline. Sadrži dosta inkludiranih primjesa: klorida, oksida, nitrida, ugljika, alkalijskih i zemnoalkalijskih metala. U procesu se troši $35\text{--}55\text{kWh}$ električne energije po kg dobivenog kalcija. Iskorišćenje je $\sim 60\%$.

Aluminotermijsko dobivanje kalcija. Sirovine za dobivanje kalcija aluminotermijskim postupkom jesu vrlo čisti vapnenac ili vapno. Proces se zasniva na reakciji



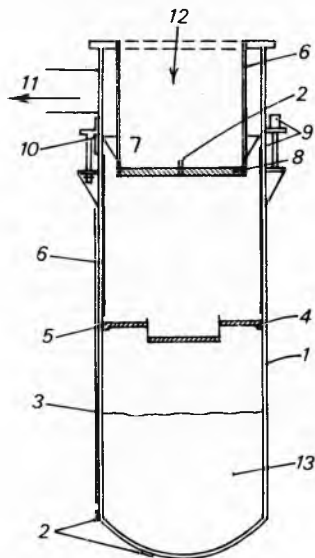
Pri tome se usitnjeno žeženo vapno u suvišku pomiješa s aluminijevim prahom i preša u brikete, pa se njima napune krajevi dugih čevastih retorti od nerđajućeg čelika. Zatim se retorte evakuiraju do ispod 10^{-3}mbar i njihovi napunjeni krajevi zagrijavaju na 1200°C . Suprotni krajevi retorti hlade se vodom. Vrlo sporom reakcijom, koja se vjerojatno odvija između para aluminija i čvrstog kalcij-oksida, oslobađaju se pare kalcija koje kondenziraju u hladnim krajevima retorti. Time se kalcij uklanja iz reakcijske smjese i omogućuje tok reakcije u željenom smjeru. Kalcij dobiven ovim postupkom sadrži do 1% primjesa, u prvom redu magnezija i aluminija.

Rafinacija kalcija. Kalcij visoke čistoće, potreban u proizvodnji rijetkih metala, dobiva se iz tehničkog kalcija redestilacijom pod sniženim tlakom. Za to služe retorte od nerđajućeg čelika (sl. 2). Tehnički kalcij na dnu retorte, u kojoj se održava tlak

Tablica 2
VAŽNIJA FIZIKALNA SVOJSTVA KALCIJA

Gustoća (na 20°C)	$1,55 \cdot 10^{-3} \text{kg m}^{-3}$
Talište	838°C
Vrelište	1440°C
Tvrdoća (po Brinellu)	14
Električna otpornost	$3,91 \cdot 10^{-3} \Omega \text{m}$
Termička vodljivost	$1,26 \cdot 10^3 \text{J s}^{-1} \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$
Entalpija taljenja	$8,8 \text{kJ mol}^{-1}$
Entalpija isparivanja	$150,6 \text{kJ mol}^{-1}$

niži od 10^{-3} mbar, električki se zagrijava uz regulaciju temperature na $900 \cdot 925^\circ\text{C}$. Pare kalcija kondenziraju na čeličnoj košuljici i zračnom hladilu u gornjem dijelu retorte u obliku bijelog vlaknastog metala. Temperatura hladila regulira se na



Sl. 2. Shema uređaja za redestilaciju kalcija. 1 retorta od nerđajućeg čelika, 2 kućišta termoparova, 3 zaslon termopara, 4 prsten od nerđajućeg čelika, 5 izolacija od pečenog dolomita, 6 čelična košuljica, 7 hladilo od nerđajućeg čelika, 8 rashladna rebra, 9 vodeni plaševi, 10 vakuum-brtve, 11 odsis uređaja za evakuaciju, 12 dovod zraka, 13 sirovi kalcij

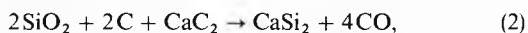
$\sim 300^\circ\text{C}$. Kondenzat se vadi iz retorte i dalje obrađuje u suhoj komori. Rafinacijom kalcija redestilacijom uspješno se smanjuje sadržaj svih njegovih primjesa osim sadržaja magnezija (tabl. 3). Ako je i to potrebno, za sirovinu se mora upotrijebiti kalcij-oksidi dobiveni kalciniranjem precipitiranog kalcij-karbonata.

Tablica 3
USPOREDBA SADRŽAJA PRIMJESA SIROVOG I RAFINIRANOG KALCIJA (DOBIVENOG ALUMINOTERMIJSKIM POSTUPKOM)

Sastojak	Sadržaj	
	u tehničkom kalciju %	u rafiniranom kalciju %
Ca + Mg	99,5	99,9
(Mg)	(0,5)	(0,5)
N	0,08	0,02
Al	0,30	0,001
Fe	0,003	0,001
Mn	0,01	0,002

Legure kalcija. Binarne i trinarne legure kalcija najčešće se dobivaju legiranjem čistih metala i elektrolizom smjesa halida. Tako se legure kalcija i aluminija mogu dobiti elektrolizom taline smjese kalcij-klorida, kalcij-fluorida i aluminij-fluorida. Sličnim postupkom mogu se dobiti i legure kalcija i litija i legure kalcija i magnezija. Legura kalcija i aluminija, sa sadržajem kalcija i do 50%, može se dobiti i termičkom redukcijom kalcij-oksida s viškom aluminija, kojim se određuje i sastav legure.

Legure kalcija i silicija, koje su od velike važnosti u industriji čelika, dobivaju se u elektrolučnim pećima. Široko se za to primjenjuje metoda koja se bazira na reakciji



uz potrošnju električne energije od 6000 kWh po t proizvoda uz iskorišćenje energije od $\sim 45\%$.

Upotreba kalcija i njegovih legura

Snažno redukcijско djelovanje elementarnog kalcija, koje se očituje velikim entalpijama nastajanja njegovog oksida i njegovih halida, omogućuje primjenu kalcija kao redukcijског sredstva pri dobivanju rijetkih metala. Velike količine kalcija troše se za dobivanje cirkonija, hafnija, vanadija, niobija, torija, itrija, skandija, urana i drugih rijetkih elemenata iz njihovih oksida i fluorida.

Elementarni kalcij troši se i za dobivanje kalcij-hidrida, koji se također upotrebljava kao redukcijско sredstvo u proizvodnji urana, vanadija, titana i niobija iz njihovih oksida.

Elementarni kalcij upotrebljava se i za uklanjanje kisika, sumpora, fosfora i drugih primjesa iz specijalnih čelika i legura, vode iz organskih otapala, sumpora iz naftinih derivata, dušika iz argona i drugih inertnih plinova i bizmuta iz rastaljenog olova (stvaranjem netopljivog Bi_2Ca_3).

Od smjesa kalcija sa željezom, koje se dobivaju redukcijom smjese njihovih formijata vodikom, prešanjem se oblikuju kompaktni proizvodi za izradbu snažnih permanentnih magneta.

Legure kalcija i silicija služe u industriji čelika za kontrolu veličine zrna i sprečavanje nastajanja karbida. Dodaju se i termitnim smjesama za zavarivanje. Zbog ispravljačkih svojstava upotrebljavaju se i u elektrotehnici.

Dodatak male količine kalcija legurama aluminija poboljšava njihova mehanička i električna svojstva. Legura aluminija i kalcija upotrebljava se i za katodnu zaštitu željeza od korozije u vodi.

Legure kalcija i litija upotrebljavaju se kao dezoksidansi za čelik, nikal, bakar i njihove legure.

Objavljena je primjena legura Ca-Li-Na kao raketnih čvrstih goriva (izgaraju u reakciji s vodom) i kao reducensa za dobivanje urana i njegovih legura. Objavljena je i primjena legura Ca-Li-Ba kao raketnih goriva.

Kalcij se dodaje i legurama olova za izradbu akumulatorskih ploča.

Najveći je svjetski proizvođač elementarnog kalcija tvrtka Chromasco Corporation Ltd. u Kanadi, koja je 1972. god. proizvela 216t, a od toga izvezla 115t kalcija.

Spojevi kalcija

Spojevi kalcija nastaju uz oslobađanje znatnih količina energije, što je posljedica velike kemijske reaktivnosti kalcija (mala elektronegativnost, relativno male energije ionizacije, vrlo negativan standardni redoks-potencijal) i svojstva iona kalcija da se ugrađuje u kristalne rešetke s ionima suprotnog naboja uz oslobađanje velikih količina energije (tabl. 4).

Tablica 4
ENTALPIJE NASTAJANJA NEKIH SPOJEVA KALCIJA ZA KRISTALNO STANJE NA 25°C

Spoj	Entalpija kJ mol^{-1}	Spoj	Entalpija kJ mol^{-1}
CaBr_2	- 674,3	CaH_2	- 188,6
$\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-2498,6	CaI_2	- 534,7
CaC_2	- 62,7	Ca_3N_2	- 431,7
CaCO_3	-1207,0	CaO	- 635,5
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	-1353,5	CaO_2	- 504,5
CaCN_2	- 351,4	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	- 986,5
CaCl_2	- 794,9	Ca_3P_2	- 502,0
$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-1109,1	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	-4126,2
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-1403,7	CaS	- 482,4
$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-2009,1	CaSO_4	-1432,6
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-2607,4	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	-1575,2
CaCrO_4	-1379,0	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-2021,2
CaF_2	-1214,6		

Tablica 5
TOPLJIVOST NEKIH SPOJEVA KALCIJA U VODI

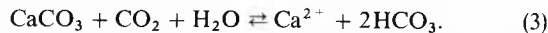
Spoj	Topljivost na 25°C g u 100 g vode
CaF_2	$1,8 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,12
CaCO_3	$1 \cdot 10^{-3}$
Ca_2O_4	$0,6 \cdot 10^{-3}$
CaSO_4	0,21

U spojevima se kalcij pojavljuje kao divalentan ion. Postojanje monovalentnog iona kalcija dokazano je pod posebnim eksperimentalnim uvjetima.

Velika energija kristalne rešetke nekih spojeva kalcija očituje se i njihovom slabom topljivošću u vodi (tabl. 5), zbog čega

se neki upotrebljavaju i za kvantitativno, gravimetrijsko određivanje kalcija.

Kalcij-karbonat (CaCO_3) bolje se otapa u vodi koja sadrži otopljeni ugljik-dioksid. Pri tome se odvija reakcija



Zbog toga prolaskom kroz naslage vapnenca voda, koja sadrži CO_2 , polako otapa kalcij-karbonat.

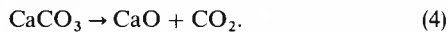
Kako je reakcija otapanja kalcij-karbonata povratna, pri promjenama uvjeta koje uzrokuju gubitak ugljik-dioksida otopljeni se kalcij-karbonat taloži u relativno čistom stanju, npr. u oblika stalaktita, stalagmita ili kao drugi vapnenački materijal. Tijekom vremena na taj se način u prirodi otapaju ogromne količine kalcij-karbonata i talože na drugom mjestu.

Otopljeni kalcij-hidrogenkarbonat čini dio tvrdoće prirodne vode (tzv. prolaznu, odnosno karbonatnu tvrdoću) koja se može ukloniti kuhanjem, pri čemu se izlučuje kalcij-karbonat prema povratnoj reakciji (3).

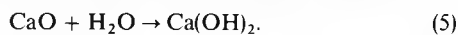
Stalnu, odnosno nekarbonatnu tvrdoću čine ostale soli kalcija i magnezija. Tvrdoća prirodnih voda stvara tehničke i ekonomske teškoće pri njihovoj upotrebi kao industrijskih sirovina, što zahtijeva najprije njihovo mekšanje (v. *Izmjena iona*; v. *Voda*).

Prirodni kalcij-karbonat nalazi široku primjenu u prvom redu kao građevni i umjetnički materijal i kao jedna od najvažnijih industrijskih sirovina. Više od 150 važnih kemikalija proizvodi se uz upotrebu kalcij-karbonata, odnosno iz njega kalciniranjem dobivenog kalcij-oksida.

Zagrijavanjem na iznad 900°C kalcij-karbonat se raspada na kalcij-oxid i ugljik-dioksid reakcijom

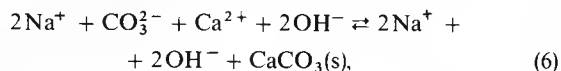


Kalcij-oxid nalazi široku primjenu u građevinarstvu, proizvodnji kalcij-karbida, kalcij-hipoklorita, u metalurgiji, i kao sredstvo za sušenje. Najširu primjenu nalazi kao kalcij-hidroksid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ koji nastaje reakcijom kalcij-oksida s vodom



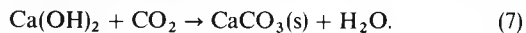
Poblize o kalcij-oxidu i kalcij-hidroksidu v. u članku *Vapno*.

Uz prirodni kalcij-karbonat široku primjenu nalazi i kalcij-karbonat dobiven taloženjem iz vodenih otopina. Da bi se razlikovao od proizvoda dobivenog mehaničkim usitnjavanjem prirodnog kalcij-karbonata, naziva se precipitiranim kalcij-karbonatom. Dobiva se kao sporedni produkt u proizvodnji natrij-hidroksida kaustifikacijom sode, precipitacijom iz vapnenog mlijeka i iz matičnog luga od dobivanja sode po Solvayu. Pri kaustifikaciji sode nastaje reakcijom

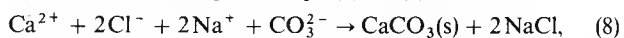


kao talog koji sadrži znatne količine kalcij-hidroksida i natrijevih soli, pa se zatim mora čistiti mehanički i kemijski.

Pri precipitaciji kalcij-karbonata u vapneno mlijeko uvodi se ugljik-dioksid obično dobiven prženjem vapnenca, te se kalcij-karbonat taloži prema reakciji



Dobivanje kalcij-karbonata iz matičnog luga od proizvodnje sode po Solvayu, koji sadrži otopljeni kalcij-klorid i druge soli, lug se miješa s otopinom natrij-karbonata ili amonij-karbonata. Pri tome se odvija reakcija (8) ili (9):



Reguliranjem koncentracije reaktanata, temperature i brzine miješanja mogu se dobiti precipitati različite veličine čestica ($0,03 \text{--} 15 \mu\text{m}$), koje imaju kalcitnu, aragonitnu ili miješanu kristalnu strukturu. Precipitirani kalcij-karbonat nalazi veoma široku primjenu u industriji premapa, gume, plastike i industriji papira. U manjim količinama troši se u farmaceutskoj, kozmetičkoj i prehrambenoj industriji te industriji keramike, abraziva, insekticida, tinte, ljepljiva, šibica itd.

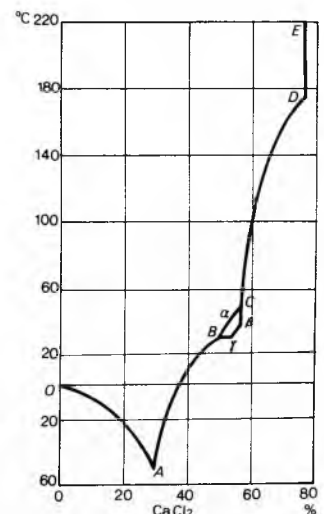
Kalcij-klorid. Pojavljuje se u prirodi u mineralu tahidritu $2\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. U malim koncentracijama ima ga u moru i mineralnim vodama. Gospodarski najvažniji izvor kalcij-klorida je matični lug od proizvodnje natrij-karbonata po Solvayu.

Kalcij-klorid bezbojna je kristalinična tvar s rompskom, pseudotetragonalnom kristalnom strukturom. Talište mu je 724°C , vrelište 1670°C . S vodom tvori četiri hidratne soli: monohidrat $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (talište 260°C), dihidrat $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (talište $175,5^\circ\text{C}$), tetrahidrat $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (sa tri modifikacije, α , β , γ , od kojih je α -tetrahidrat stabilna modifikacija) i heksahidrat $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (kristalizira u heksagonskom sustavu, talište $29,9^\circ\text{C}$).

Reakcije nastajanja hidratnih soli jesu egzotermne. Tako heksahidrat nastaje uz oslobađanje energije od $88,79 \text{ kJ mol}^{-1}$. Kalcij-klorid dobro je topljiv u vodi. Iz njegove vodene otopine kristaliziraju različite hidratne soli, odnosno led, već prema temperaturi i sastavu otopine (sl. 3). Kalcij-klorid i njegovi hidrati veoma su higroskopni (tabl. 6).

Tablica 6
RAVNOTEŽNI TLAK PARA VODE
I SMJEŠA KALCIJ-KLORIDA I
NJEGOVIH HIDRATA

Smjesa	Tlak para mbar
Klorid i klorid-monohidrat	nemjerljiv
Kloridmonohidrat i kloriddihidrat	1
Kloriddihidrat i kloridtetrahidrat	4
Kloridtetrahidrat i kloridheksahidrat	7
Kloridheksahidrat i zasićena otopina klorida	9



Sl. 3. Fazni dijagram sustava $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Likvidus-linije: OA led; AB heksahidrat; BC tetrahidrat; α , β i γ ; CD dihidrat; DE monohidrat. Invarijantne točke sustava: A (-55°C , 29,8% CaCl_2), B ($29,8^\circ\text{C}$, 50,1% CaCl_2), C ($45,3^\circ\text{C}$, 56,6% CaCl_2), D ($175,5^\circ\text{C}$, 74,8% CaCl_2)

Kalcij-klorid tvori adicijske spojeve s nizom anorganskih i organskih tvari. S amonijakom tvori stabilne spojeve sa 1, 2, 4 i 8 mola NH_3 vezanih na mol kalcij-klorida. Poznati su adukti sa 1, 2, 3 i 4 mola metanola, odnosno etanola na mol kalcij-klorida. Kalcij-klorid topljiv je u alkoholima, također i u višim alkoholima.

Industrijski se kalcij-klorid najviše dobiva iz matičnog luga od proizvodnje sode postupkom po Solvayu. Iz lugova od dobivanja sode najprije se uklanjaju višak kalcij-hidroksida (solnom kiselinom ili ugljik-dioksidom) i oksidabilne primjese (obično klorom ili kloratima). Zatim se lug čisti od suspendiranih sastojaka sedimentacijom i dekantiranjem, ili filtriranjem. Lug koji nakon toga sadrži najviše 10% kalcij-klorida koncentrira se uparavanjem u višestepenim vakuumskim isparivačima do sadržaja $\sim 55\%$ kalcij-klorida. Tijekom uparavanja izlučuje se veći dio prisutnog natrij-klorida, koji se odvoji filtriranjem ili centrifugiranjem. Dalje koncentriranje luga pod tim uvjetima nije tehnički izvodljivo zbog približavanja vrelišta i temperature kristalizacije pa se zatim uparava pod normalnim ili povišenim tlakom do nastajanja taline sa $75 \text{--} 85\%$ CaCl_2 . Tako koncentrirane taline transportiraju se na mjesto potrošnje u cistername koje imaju uređaje za zagrijavanje, ili se peletiraju, ili granuliraju i zatim suše da bi se dobio bezvodni kalcij-klorid. Suši se i raspršivanjem, nakon čega se praškasti proizvod granulira, odnosno preša da bi se dobio zrnasti proizvod.

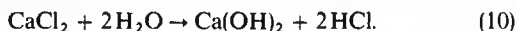
Na tržištu se nalaze vodene otopine sa ~35%, taline sa 72...75%, lističavi materijal sa 77...80%, smljeveni materijal sa 82...85% ili 95...98% i granulati s više od 95% CaCl₂.

Kao jeftino, bezopasno sredstvo s velikim kapacitetom vezanja vode, čvrsti kalcij-klorid u velikim se količinama upotrebljava za sušenje plinova i organskih proizvoda. Važna je primjena kalcij-klorida kao sredstva za vezanje prašine. Osniva se na higroskopnosti i delikvescenciji kalcij-klorida. Čvrsti kalcij-klorid u doticaju s vlažnim zrakom prelazi u otopinu, koja gubi vodu i skrutnjava se tek pri relativnoj vlažnosti zraka ispod 30%, što se javlja u krajnje suhim klimatskim uvjetima. Zbog toga makadamski putovi poprskani otopinom kalcij-klorida ostaju vlažni i ne praše se. Kako kiša relativno sporo ispire kalcij-klorid, dovoljno je takve putove poprskati otopinom kalcij-klorida nekoliko puta godišnje. Također se kalcij-klorid upotrebljava za vezanje ugljene i silikatne prašine u rudnicima da bi se spriječila eksplozije, odnosno trovanja silikatnim materijalima. Za istu se svrhu kalcij-klorid upotrebljava i pri miniranju i pri briketiranju kamenog ugljena.

Zbog niskog leđišta otopine kalcij-klorida upotrebljavaju se i kao prenosioci topline u rashladnim uređajima. Da bi se ublažilo njihovo korodivno djelovanje, tim se otopinama dodaju inhibitori korozije, npr. kromati, a pH im se održava na 9...10. U zimskim se uvjetima kalcij-klorid upotrebljava za uklanjanje leda i snijega s kolnika. Pri tome je djelovanje kalcij-klorida uspješno do -33°C.

Kalcij-klorid upotrebljava se i kao katalizator u proizvodnji kalcij-cijanamida, kao dodatak pri elektrolizi taline natrij-klorida, kao dodatak emajlima, te kao izvorni materijal za dobivanje elementarnog kalcija. Upotrebljava se i u građevinarstvu. Dodatak od 1% CaCl₂ skraćuje vrijeme vezanja i očvršćivanja betona na polovicu, što je osobito važno pri betoniranju u zimskim uvjetima.

Otopine kalcij-klorida upotrebljavaju se i kao hidrauličke kapljevine. Opisana je i mogućnost dobivanja klorovodika djelovanjem pregrijane vodene pare na kalcij-klorid prema reakciji



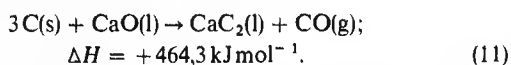
Kalcij-karbid (CaC₂) industrijski je najvažniji karbid. Čisti kalcij-karbid bezbojna je tvar bez vonja. Sivu do smeđecrnu boju tehničkog proizvoda uzrokuju primjese. Karakterističan vonj tehničkog kalcij-karbida potječe od fosfina (PH₃) koji nastaje reakcijom malih količina u njemu prisutnog kalcij-fosfida i vodene pare iz zraka.

Poznate su četiri kristalne strukture kalcij-karbida: faze I, II, III i IV. Faza I, s tetragonskom kristalnom rešetkom, postojana je na 25...440°C i glavna je kristalna struktura tehničkog karbida. Iznad 440°C stabilna je faza IV s kubičnom rešetkom. Faza II postojana je ispod 25°C, metastabilna faza III posjeduje strukturu s izvanredno velikom jediničnom ćelijom.

Industrijski se kalcij-karbid proizvodi iz prženog vapna, metalurškog koksa, ili antracita u električnim pećima na 2200...2500°C. Proizvod sadrži ~80% CaC₂, ostatak čine kalcij-oksidi i 2...5% druge primjese.

Da bi vapno sadržavalo što manje kalcij-hidroksida i kalcij-karbonata, koji bi mogli nastati dužim skladištenjem i prijevozom, obično se proizvodi na samome mjestu kalciniranjem vapnena. Koks kojemu je sadržaj vode veći od 2...5% najprije se suši da bi se spriječilo nastajanje kalcij-hidroksida. Čistoća sirovina od osnovnog je značenja, jer praktično sve njihove primjese ostaju u proizvodu. Upotrebljava se čisti vapnenac s najmanje 95...98% CaCO₃ i najviše 1% MgO, 1,5% SiO₂, 1% (Fe₂O₃ + Al₂O₃), 0,006% P i 0,1% S.

Temeljna reakcija dobivanja kalcij-karbida iz koksa i prženog vapna može se prikazati jednadžbom



Visoka temperatura pri kojoj se odvija reakcija postiže se električnim lukom u elektrolučnim pećima. Električni luk se održava kroz čvrsti ugljik ispod kojeg je talina smjese CaC₂-CaO nastala otapanjem CaO u rastaljenom kalcij-karbidu. Reakcijom CaO s koksom povećava se sadržaj karbida u talini do željene razine.

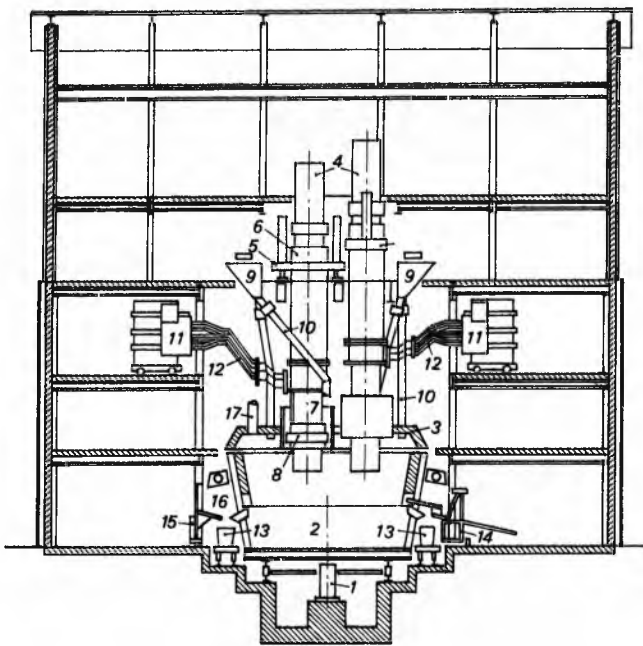
Za to služe redukcijske elektrolučne peći (v. *Elektrotermija*, TE5, str. 194) koje se povremeno hrane smjesom vapna i koksa.

Kapljeviti proizvod (magma) skuplja se na dnu njihovog tignja i odatle povremeno istače, pošto se, također, električnim lukom rastali čep (obično od glinenog materijala), kojim je između dva istakanja začepljen njihov izljev. Usprkos šaržnom hranjenju i odvođenju proizvoda proces je, gledan u cijelosti, kontinualan.

U proizvodnji kalcij-karbida trofazne elektrolučne peći potpuno su istisnule iz upotrebe jednofazne. Za tu svrhu elektrolučne peći mogu biti otvorenog, poluzatvorenog ili zatvorenog tipa. Ugljik-monoksid koji se razvija iz otvorenih peći odmah izgara s kisikom iz okolnog zraka. Poluzatvorene, a pogotovo zatvorene peći za proizvodnju kalcij-karbida omogućavaju odvođenje i korisnu upotrebu ugljik-monoksida, a time i čistiji rad mnogo manje štetan za okolinu.

Pristup zraka iz okoline u te peći i time nastajanje eksplozivnih smjesa u njima sprečava se održavanjem malog pretlaka njihove atmosfere (~2 mbar). Upotrebom poluzatvorenih peći može se iskoristiti 60...80%, a upotrebom zatvorenih skoro 100% od razvijenog ugljik-monoksida.

Tehnički najdotjeranije peći za proizvodnju kalcij-karbida slične su konstrukcije kao i peći za elektrotermijsko dobivanje fosfora (v. *Fosfor*, TE5, str. 508). Osim što su zatvorene, imaju još i rotirajući tiganj (sl. 4). Za te peći upotrebljavaju se šuplje Söderbergove elektrode (sa čeličnim cijevima Ø100 mm u sredini). Rotacijom tignja (1 do 2 okretaja na dan) kroz elektrode čitava masa magme dolazi u dodir s atmosferom peći i tim se olakšava odvođenje plinova. Osim toga, kroz takve elektrode peć se može šaržirati prahom reakcijske smjese suspendiranim u ugljik-monoksidu i time povećati ekonomičnost procesa.



Sl. 4. Zatvorena rotacijska elektrolučna peć za proizvodnju kalcij-karbida. 1 mehanizam za rotaciju, 2 tiganj, 3 pokrov, 4 Söderbergove elektrode, 5 hidraulički uređaj za podizanje, 6 klizni uređaj elektrode, 7 kontakti okov elektrode, 8 suportni prsten elektrode, 9 lijevci, 10 cijevi za hranjenje, 11 fazni transformatori, 12 sekundarni fazni vodiči, 13 prihvatne posude za proizvod, 14 uređaj za probijanje izljeva, 15 zaštitni zaslon izljeva, 16 napa za odsis para, 17 cijev za odvod plina

Metalni plašt tignja ojačan je rebrima od profilnog željeza i iznutra ozidan vatrostalnim opekama. Dno tignja ima oblogu od ugljenih blokova debelu 1,5 m. Najtopliji dio tignja može imati uređaje za hlađenje vodom. Kao i u drugim elektrolučnim pećima, metalna konstrukcija pokrova ima uređaje za hlađenje vodom i, da bi se ograničili gubici indukcijom i korozijom, od vatrostalnog je, antimagnetskog materijala. S unutrašnje strane pokrov je također ozidan vatrostalnom opekam.

Takve peći grade se za velike kapacitete sa snagama do 60 MW. Da bi se izbjegli gubici međutransformacijom, koji bi zbog toga bili vrlo veliki, jednofazni transformatori peći napajaju se energijom izravno iz visokonaponske mreže (od 110 kV). Da bi rad transformatora bio prilagodljiv primjenama radnog reži-

ma, do kojih osobito dolazi zbog kolebanja otpora zasipa i potrošnje struje, napon je njihovih sekundara podesiv, obično unutar 80...300V (stupnjevitost, promjenama od po 10V).

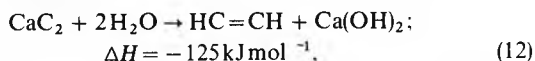
Temperatura magme koja se ispušta iz peći jest 1700...2100°C. Pošto se ohladi, istresa se iz prihvatnih posuda, drobi i ambalažira tako da se spriječi dodir sa zrakom (u zatvorene limene bubnjeve od 50 i 100kg), ili, danas sve više, sprema u zatvorene kontejnere od 1...20t u kojima se i otprema.

Sirovi tehnički kalcij-karbid sadrži mnogo primjesa, najviše kalcij-oksida (tabl. 7). Kvaliteta mu se određuje tzv. litarskim brojem (volumen etina koji nastaje djelovanjem vode na 1 kg proizvoda). Za proizvodnju 1 t kalcij-karbida normalne kvalitete, s litarskim brojem 300, troši se 950 kg prženog vapna (s 94% CaO), 550 kg koksa (suhog, s 10% pepela), 20 kg elektrodne mase i 3100 kWh električne energije.

Tablica 7
SASTAV TEHNIČKOG KALCIJ-KARBIDA

Sastojak	CaC ₂	CaO	Si	Al	Fe	S	C
Sadržaj %	80,5	12,9	1,3	1,1	0,2	0,5	0,3

Kalcij-karbid uglavnom se upotrebljava kao sirovina za dobivanje etina (acetilena, v. *Alifatski ugljikovodici* TE1, str. 201) reakcijom s vodom



i za proizvodnju kalcij-cijanamida. Male količine kalcij-karbida troše se i za uklanjanje sumpora iz željeza u proizvodnji čelika bazičnim elektrolytičnim postupkom (v. *Čelik*, TE3, str. 64).

Tablica 8
PROIZVODNJA U kt KALCIJ-KARBIDA U SVIJETU 1971—1973

Zemlja	Godina		
	1971	1972	1973
SR Njemačka	748	640	604
Francuska	228	144	116
Španjolska	204	212	167
Italija	142	117	93
Velika Britanija	81	72	72
Belgija	51	52	—
Poljska	544	550	580
Rumunjska	237	304	312
Čehoslovačka	156	160	—
SSSR	815	809	—
SAD	567	448	271
Japan	796	635	576

Sredinom šezdesetih godina svjetska proizvodnja kalcij-karbida dosegla je maksimum od 10Mt. Otada ona (tabl. 8 i 9), manje-više, stalno opada zbog sve intenzivnije orijentacije bazične organske kemijske industrije, koja se ranije u velikoj mjeri zasnivala na tzv. acetilenskoj kemiji, na petrokemiju i opadanja značenja kalcij-cijanamida kao fertilizatora. Velike količine kalcij-karbida još uvijek se troše za proizvodnju disous-plina (v. *Zavarivanje*).

Tablica 9
PROIZVODNJA U kt KALCIJ-KARBIDA U JUGOSLAVIJI 1971—1975

SR	Godina				
	1971	1972	1973	1974	1975
Hrvatska	32	43	25	41	31
Slovenija	33	34	28	24	17

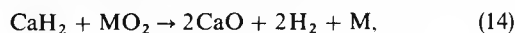
Kalcij-hidrid (CaH₂) bijela je kristalinična tvar s ortorompskom kristalnom strukturom. Dobiva se iz elementarnog kalcija i vodika pod običnim tlakom na 400°C, reakcijom



ili redukcijom kalcij-oksida magnezijem u prisutnosti vodika na visokim temperaturama.

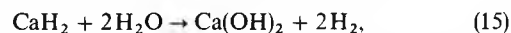
Grijanjem disocira na kalcij i vodik. Ravnotežni tlak vodika nad kalcij-hidridom na 600°C jest ~1,33mbar, a na 1000°C ~1 bar. Pri elektrolizi otopine kalcij-hidrida u talinama soli, vodik se razvija na anodi pokazujući na postojanje H⁻ iona u kalcij-hidridu.

Snažno je redukcijsko sredstvo i upotrebljava se za dobivanje nekih metala iz njihovih oksida, npr. titana, cirkonija, vanadija, niobija, urana, torija, prema reakciji:



(gdje je M atom jednog od tih metala).

Lako reagira s vodom uz oslobađanje vodika:

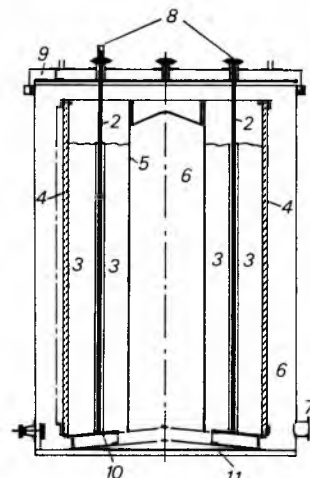


ali ne toliko bruno da dođe do zapaljenja vodika. Zbog toga se upotrebljava kao sredstvo za uklanjanje vode (sušenje) i kao lako prenosivi izvor vodika. Posebno je prikladan za sušenje etera i sličnih organskih otapala koja se upotrebljavaju u kemiji organometalnih spojeva, jer je u njima netopljiv. Reakcija (15) je kvantitativna, pa se kalcij-hidrid može upotrijebiti i u analizi. Upotrebljava se i za sušenje zraka, vodika i drugih plinova, te organskih monomera prije polimerizacije. Kao prenosivi izvor vodika upotrebljava se za punjenje meteoroloških balona (u ratnim uvjetima).

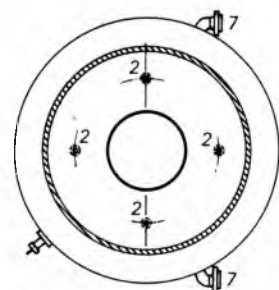
Kalcij-cijanamid (Ca = N – CN) bezbojna je, higroskopna kalcijeva sol cijanamida (NH₂CN), s romboedarskom kristalnom strukturom. Tehnički proizvod (u praksi se pogrešno naziva cijanamidom) sadrži uz kalcij-cijanamid i 20% CaO, 10...12% slobodnog ugljika i druge primjese. Sive je do sivocrne boje. Industrijski se dobiva reakcijom kalcij-karbida i dušika



pri čemu se čisti dušik provodi kroz finousitnjeni kalcij-karbid, koji se na početku lokalno zagrije na 1000...1100°C. Započeta se reakcija dalje odvija pod utjecajem topline reakcije. Za izvođenje procesa najviše se upotrebljavaju mirujuće (sl. 5), ali i rotacijske, kanalne i etažne peći. Kalcij-karbidu dodaje se malo CaCl₂ ili CaF₂ čime se ubrzava reakcija. Za vrijeme procesa dolazi i do sinteriranja proizvoda.



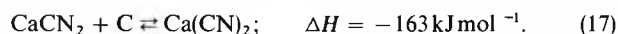
Sl. 5. Peć za proizvodnju kalcij-cijanamida. 1 plašt, 2 ugljeni štapovi za inicijalno grijanje, 3 šarža, 4 šamotna obloga, 5 središnja cijev, 6 slobodni prostor za plin, 7 dovod dušika, 8 odvod dušika, 9 poklopac, 10 zapor dna, 11 kontakti prsten za dovod struje



Plaševi sa dnom mirujućih peći ugrađeni su nepokretno. Njihove košare sa šamotnom oblogom vade se nakon svakog

radnog ciklusa i iz njih istrese proizvod u posebnoj stanici u kojoj se ujedno i priređuje šarža. Za to se najprije u košaru okomito na dno postave ugljeni štapovi za inicijalno (otporско) grijanje i čelične cijevi (jedna široka središnja i koncentrično oko nje više užih) kojima se formiraju kanali nužni za kontakt karbida s dušikom. Šaržira se uz vibriranje kojemu je svrha zbijanje potrebno da se spriječi urušavanje kanala formiranih uskim cijevima, koje se vade čim je šarža priređena. Zatim se košare transportiraju u peći i započne s grijanjem i uvođenjem dušika. Grijanje se obustavi nakon 3-4 sata. Kad se stijenke kanala usiju, izvadi se i središnja cijev i proces nastavi do kraja.

Iznad 1000°C dolazi do reakcije između produkata reakcije (16):

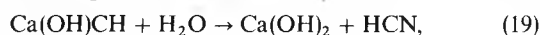
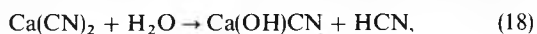


Međutim, kalcij-cijanid koji time nastaje na mjestima pregrijavanja opet se raspada na kalcij-cijanamid i ugljik povratnom reakcijom pri polaganom hlađenju proizvoda iz peći, tako da proizvod praktično ne sadrži cijanid.

Kalcij-cijanamid prvenstveno se upotrebljava kao umjetno gnojivo, ali ga iz tog područja primjene istiskuju drugi spojevi dušika (v. *Gnojiva, umjetna*). Osim toga, kalcij-cijanamid upotrebljava se i kao sredstvo protiv biljnih bolesti i za uklanjanje sumpora u industriji čelika, te kao sirovina za dobivanje cijanamida, dicijandiamina, melamina i drugih supstituiranih triazina. Svjetska proizvodnja kalcij-cijanamida 1974 (bez istočnoevropskih zemalja) iznosila je ~200 kt.

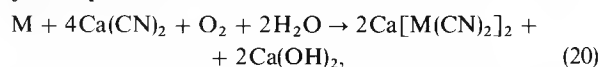
Kalcij-cijanamid je otrovan, osobito u prisutnosti alkohola u krvi. Trovanje kalcij-cijanamidom očituje se snažnom hiperemijom u gornjem dijelu tijela, tahikardijom, ubrzanim disanjem, mučninom i glavoboljom. U prisutnosti veće količine alkohola u krvi može krvni tlak toliko opasti da nastupi kolaps. Pri lakšim trovanjima injekcija od 0.2 g cistein-hidroklorida brzo uklanja simptome trovanja.

Kalcij-cijanid, crni cijanid, Ca(CN)_2 , industrijski se dobiva zagrijavanjem tehničkog kalcij-cijanamida u električnim pećima, iznad 1000°C, u prisutnosti natrij-klorida. Da bi se spriječio raspad produkata povratnom reakcijom (17), talina, koja pri tome nastaje, naglo se ohladi. Tehnički proizvod je crne boje (odatle naziv). Hidrolizira s vodom stvarajući cijanovodik:



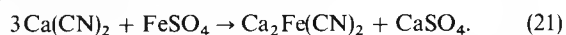
pa je vrlo otrovan za ljude, životinje i ribe, a rukovanje njime zahtijeva stroge mjere zaštite.

Kalcij-cijanid upotrebljava se za izluživanje zlata i srebra iz mineralnih sirovina stvaranjem topljivih kompleksnih soli reakcijama tipa



gdje M predstavlja atome tih metala. Iz otopine kompleksa metali se izlučuju redukcijom prahom cinka.

Upotrebljava se i kao inhibitor pri flotaciji ruda olova i cinka, kao insekticid, fumigant i rodenticid (jer se reakcije 18 i 19 odvijaju i s vodenom parom iz zraka), te za dobivanje cijanovodika (reakcijom s kiselinama u vodenoj otopini i zatim destilacijom). Velike količine kalcij-cijanida troše se za dobivanje ferocijanida reakcijom



Upotrebljava se i za površinsko cementiranje čelika (v. *Čelik*, TE3, str. 100) i za dobivanje kalcij-tiocijanata:



Ostali spojevi kalcija. Od ostalih spojeva kalcija najvažniji je kalcij-oksidi (v. *Vapno*). Od kalcij-halogenida još je vrlo važan kalcij-fluorid (v. *Fluor*, TE5, str. 497). Stanovitu važnost imaju i ostali halogenidi kalcija (v. *Brom*, TE2, str. 541 i v. *Jod*). Od soli kalcija i kiselina sumpora najvažniji je kalcij-sulfat (v. *Sadra*); manje su važni kalcij-sulfid i kalcij-sulfit (v. *Sumpor*). Kalcij-nitrat nekad je bio važno gnojivo. Soli kalcija i oksikiselina klora upotrebljavaju se kao oksidanti, kalcij-klorat (v.

Klor) još i kao herbicid. Stanovitu važnost imaju i borati kalcija (v. *Bor*, TE2, str. 115). Kalcij-arsenat upotrebljava se kao herbicid i sredstvo za impregnaciju drveta radi zaštite od insekata.

Stanovitu važnost imaju i neki organski spojevi kalcija, npr. kalcij-benzoat kao stabilizator za polivinil-klorid, sapuni i viši alkoksidi kalcija kao aditivi motorskim mazivima, različite soli za priređivanje lijekova (npr. kalcij-laktat, kalcij-citrat), kao sredstva za obradu tekstila i kože (npr. kalcij-formijat).

LIT.: Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Calcium, Syst. Nr. 28. Vlg. F. Enke, Stuttgart 1961. — A. F. Trotman-Dickenson Exec. Ed., Comprehensive inorganic chemistry, Oxford, New York-Toronto-Sydney-Braunschweig 1973.

I. Piljac

KALIJ (Kalium, K), kemijski element s atomskim brojem 19 i relativnom atomskom masom 39,098. Postoje tri izotopa kalija: ^{39}K (93,10%), ^{40}K (0,012%) i ^{41}K (6,88%). Izotop kalija ^{40}K pokazuje prirodnu radioaktivnost s vremenom poluraspada $1,25 \times 10^9$ godina. Radioaktivnim β -zračenjem (89%) ^{40}K prelazi u izotop kalcija (^{40}Ca), a K-zahvatom (11%) prelazi u argon (^{40}Ar) i pri tome emitira γ -zračenje. Pored prirodnih izotopa poznat je i čitav niz umjetnih radioaktivnih izotopa kalija, koji emitiraju β^+ , β^- i γ -zračenje.

Kalij-karbonat je poznat kao lug još od biblijskih vremena, a upotrebljavao se za dobivanje sapuna kuhanjem sa životinjskim masnoćama. Dobivao se ispiranjem biljnog pepela s vodom i kuhanjem dobivenog ekstrakta do lužnate otopine. Vjerojatno je stari naziv za kalij-karbonat, potaša, nastao u vezi s opisanim načinom upotrebljavanjem za njegovo dobivanje. Kinezi su prije mnogo stoljeća poznavali kalij-nitrat i upotrebljavali ga za dobivanje baruta. Dobivali su ga ispiranjem tla na kojem je dušik iz urina dolazio u doticaj s kalijevim mineralima. Kasnije se kalij-nitrat na sličan način dobivao i u Evropi, a od vremena Napoleоновih ratova ta je sol postala strateški materijal. Kada su 1839. god. otkrivena velika nalazišta kalijevih spojeva kod Strassfurta u Njemačkoj (danas DDR) i kada je počelo iskorištavanje tih jeftinijih izvora kalijevih spojeva, riješen je problem dobivanja dovoljnih količina kalij-nitrata za barut i omogućena je šira primjena kalijevih spojeva kao umjetnih gnojiva. U poratnim godinama otkrivena su i druga velika nalazišta kalijevih spojeva.

Biljni pepeo zvali su Arapi al-quili, od čega je u desetom stoljeću nastala riječ alkali. Ta se riječ odnosila na pepeo biljaka, ali i morskih algi (koje sadrže natrij-karbonat). Kada se spoznala razlika između spojeva natrija i kalija, predložio je M. H. Klaproth 1796. godine naziv kalij (lat. kalium) za novi element.

Elementarni kalij prvi je dobio H. Davy 1807. god. elektrolizom taline kalij-hidroksida. Bio je to ujedno prvi alkalijski element dobiven u elementarnom stanju.

Elektronska konfiguracija atoma kalija jest $1s^1 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$, pa kalij s jednim elektronom u najvišem energetskom nivou pripada elementima IA skupine periodnog sustava, tj. skupini alkalijskih metala (v. *Kemijski elementi*). Svi elementi te skupine izraziti su metali s veoma izraženim redukcijским osobinama.

U Zemljinoj kori kalija ima 2,59%, svega nešto manje nego natrija. To je iznenađujuće s obzirom na velike količine natrija u moru. U morskoj vodi ima oko trideset puta više natrija nego kalija. Osim toga, prirodna su nalazišta natrijevih soli mnogo češća nego nalazišta kalijevih soli. Međutim, kalij je veoma rasprostranjen u obliku silikata (tinjci i glinenici).

Izvori, iz kojih se podmiruje gotovo cjelokupna svjetska potrošnja kalija i njegovih spojeva, jesu slijedeći minerali: silvinit, smjesa KCl i NaCl ; karnalit, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; langbeinit, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$, i kainit, $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Najveća nalazišta tih minerala nalaze se u Kanadi, SSSR i Njemačkoj.

ELEMENT KALIJ

Svojstva elementarnog kalija. Elementarni kalij je pri običnoj temperaturi mekana krutina srebrnobijelog metalnog sjaja. Talište mu je nisko, gustoća mala, a tvrdoća tako neznatna da se lako može rezati nožem. Mnoga fizička svojstva elementarnog kalija (tabl. 1) mogu se objasniti slabim vezama između iona u kristalnoj rešetki (prostorno centriranoj kocki). Atom kalija ima samo jedan valentni elektron, koji je vrlo pokretljiv. Zbog toga kalij ima vrlo veliku električnu i toplinsku vodljivost, koje su gotovo najveće među svim poznatim materijalima.

Među najinteresantnija svojstva elementarnog kalija ubraja se njegova topljivost u tekućem amonijaku. U 1000 g tekućeg amonijaka može se otopiti oko 470 g kalija. S promjenom tem-