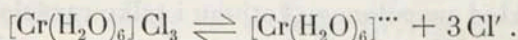


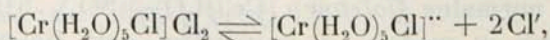
Otrzymany w ten sposób chromian sodu rozpuszcza się po sproszkowaniu stopu w gorącej wodzie, i z roztworu strąca się przez dodanie octanu ołowiu chromian ołowiawy,  $\text{PbCrO}_4$ , zabarwiony na żółto. ☒

B. Sole uwodnione chromu występują w kilku postaciach izomerycznych, posiadają różne zabarwienia oraz zachowują się odmiennie w wodnych roztworach. Ze względów tych należy je uznać za istotne »sole zespolone«. Najważniejszym i najdokładniej zbadanym przedstawicielem tych soli jest *chlorek chromowy*  $\text{CrCl}_3$ . W bezwodnym stanie otrzymuje się on przez bezpośrednie działanie chloru na rozdrobniony chrom w postaci blaszek koloru fioletowego, łatwo sublimujących i nierozpuszczających się w wodzie. W obecności śladów chlorku chromawego  $\text{CrCl}_2$  rozpuszcza się on jednak, tworząc roztwory zielone. Chlorek chromowy tworzy z wodą pięć różnych wodnianów, bardzo interesujących ze względu na wykazywane przez nie zjawiska izomerji. Znamy trzy chlorki sześciowodne, jeden czterowodny oraz jeden dziesięciowodny, a mianowicie:

a) *chlorek fioletowy* wzoru  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ , otrzymywany podczas przepuszczania gazowego chlorowodoru przez wodne roztwory azotanu chromowego,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$ . Z niebieskich roztworów tej soli azotan srebrowy strąca wszystkie trzy atomy chloru, z czego wynika, że sól ta dysocjuje w sposób następujący:



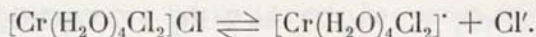
b) *chlorek jasnozielony* wzoru  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , izomeryczny z poprzednim, tworzy roztwory niebieskawo-zielone, z których azotan srebra wytrąca tylko dwa atomy chloru. Wymieniona sól dysocjuje zatem według równania:



tworząc zespolony katjon:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{++}$ .

c) *chlorek ciemnozielony*  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dający roztwory zielone, z których azotan srebra strąca tylko jeden atom

chloru. Proces dysocjacji elektrolitycznej wyraża się w tym przypadku równaniem:

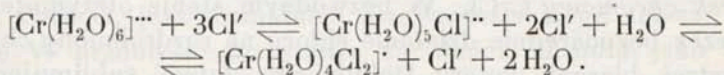


W soli tej występuje zatem zespolony katjon  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ .

d) *chlerek ciemnozielony czterowodny*  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$  oraz

e) *chlerek ciemnozielony dziesięciowodny*  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Z roztworów obu tych chlorków azotan srebra strąca tylko jeden atom chloru, z czego wynika, że zawierają one ten sam jednowartościowy katjon zespolony  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ , co i sól c. W wodnych roztworach fioletowego chlorku sześciowodnego wytwarzają się w rzeczywistości stany równowagi chemicznej, wyrażające się następującym równaniem:



Równowaga ta przesuwana się wraz ze wzrostem stężenia oraz ze wzrostem temperatury na prawo, jak wynika z następujących danych liczbowych:

				sol. a.	sol. b.	sol. c.
w temp.	25°	roztwór	0,01 mol. zawiera	99,7%	0,25%	—
„	25°	„	1,0 „ „	85,0%	13,0%	2,0%
„	100°	„	ca 3,7 „ „	20,0%	57,0%	23,0%

Podobnie, jak z kwasem solnym, chrom tworzy analogiczne sole zespolone uwodnione również i z innymi mocnymi kwasami, np. z HF, HBr, HJ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HBrO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i t. p.; sole te występują zazwyczaj w dwóch odmianach izomerycznych: fioletowej, nie zawierającej rodniczka kwasowego w katjonie zespolonym, oraz — zielonej, której rodniczka kwasowy wchodzi w skład zespolonego katjonu i tylko częściowo funkcjonuje jako anion. W wodnych roztworach wytwarza się zazwyczaj równowaga pomiędzy solą fioletową i zieloną, — w zwykłej temperaturze ustala się bardzo wolno, szybciej natomiast w temperaturach wyższych.

C. Z innych soli chromowych zasługują jeszcze na wzmiankę *siarczany*: normalny *fioletowy*  $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , łatwo rozpuszczalny w wodzie: z roztworów soli fioletowej cała ilość jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  strąca się chlorkiem barowym jako siarczan. Roztwory te, ogrzane do temperatury 100°, przechodzą w sól *zieloną*  $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_3$ , która nie daje reakcji na jony  $\text{SO}_4^{2-}$ .



⊗ *D. Ałun chromowy.* Z mieszanin roztworów, zawierających siarczany trójwartościowego chromu oraz siarczany potasu, krystalizuje sól podwójna,  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , izomorficzna z ałunem glinowym,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Tę sól podwójną zwiemy »ałunem chromowym«. W przemyśle uzyskuje się ją, jako produkt poboczny w wielu reakcjach utlenienia, do których używa się dwuchromianu potasu, jako środka utleniającego. Z roztworu krystalizuje ałun chromowy w wielkich ośmiościanach prawidłowych, zabarwionych na kolor ciemnofiołkowy. Wodne roztwory tej soli posiadają również zabarwienie fiołkowe, podczas ogrzewania zmieniają jednak barwę na zieloną, wskutek powstawania soli zespolonych, omówionych wyżej. ⊗

⊗ W ałunie chromowym potas może być zamieniony na inne jednowartościowe metale, np. Na, Rb, Cs, Tl,  $\text{NH}_4$  oraz zasadowe rodniki. Wszystkie te ałuny są izomorficzne. ⊗

*E. Zespolone sole amino-chromowe.* Przez działanie amonjakiem na roztwory soli chromowych albo przez utlenienie amonjakalnych roztworów soli chromowych tlenem powietrza otrzymuje się t. zw. sole amino-chromowe, w których chrom występuje w połączeniu z pewną ilością cząsteczek amonjaku jako zespolony katjon albo zespolony anjon. W solach tych można łatwo zastąpić cząsteczki amonjaku cząsteczkami innych słabych zasad, np. etylenodwuaminy ( $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ ), mocznika, pirydyny i nawet wody.

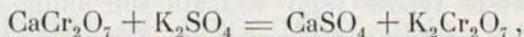
Znamy wiele typów tego rodzaju soli amino-chromowych, różniących się zarówno zabarwieniem, jak i zachowaniem chemicznym. Najważniejsze z nich odpowiadają następującym wzorom ogólnym, uwidoczniającym sposób ich dysocjacji elektrolitycznej. *A* — oznacza cząsteczki amonjaku, *X'* — jednowartościowe rodniki kwasowe w rodzaju  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Br}'$ ,  $\text{J}'$ ,  $\text{OH}'$ ,  $\text{NO}'_2$ , zaś *M'* — jednowartościowe metale:

luteosole . . .	$[\text{CrA}_6'''']\text{X}'_3$	— żółte
roseosole . . .	$[\text{CrA}_6\text{H}_2\text{O}''']\text{X}'_3$	— pomarańczowe
purpureosole . . .	$[\text{CrA}_5\text{X}''']\text{X}'_2$	— karminowo-fioletowe
purpureosole . . .	$[\text{CrA}_4\text{H}_2\text{O.X}''']\text{X}'_2$	— fioletowo-czerwone
czteroaminowe . . .	$[\text{CrA}_4\text{X}_2']\text{X}'$	
tró jaminowe . . .	$[\text{CrA}_3\text{X}_3]^0$	
dwuaminowe . . .	$[\text{CrA}_2\text{X}_4']\text{M}'$	
jednoaminowe . . .	$[\text{CrAX}_5'']\text{M}'_2$	
chromokwasowe . . .	$[\text{CrX}_6''']\text{M}'_3$	

Rozmaitość tych soli jest bardzo wielka, tembardziej, że wykazują one zjawiska izomerji. Prócz przytoczonych zespolów jednordzeniowych, zawierających jeden atom chromu w cząsteczce, istnieją również sole z zespolonemi jonami wielordzeniowemi, zawierającemi 2 i 3 atomy chromu.

#### ZWIĄZKI CHROMU SZEŚCIOWARTOŚCIOWEGO.

A. *Otrzymywanie.* Związki 2- i 3-wartościowego chromu przechodzą przez utlenianie chemiczne lub elektrochemiczne w połączenia 6-wartościowego chromu. Na drodze chemicznej proces utleniania odbywa się zazwyczaj przez stapianie soli chromawych lub chromowych z zasadami ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) oraz środkami silnie utleniającemi, jak  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ . W technice dwuchromiany otrzymuje się bezpośrednio z chromitu  $\text{FeO}$ .  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  przez prażenie jego mieszanin z wapnem palonem  $\text{CaO}$  w piecach płomiennych, dopóki cała masa nie zabarwi się na żółto. Wskutek prażenia  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  utlenia się na  $\text{CrO}_3$ , który z  $\text{CaO}$  daje chromian  $\text{CaCrO}_4$ . Otrzymany stop ługuje się następnie kwasem siarkowym, przyczem chromian zamienia się na dwuchromian  $\text{CaCr}_2\text{O}_7$ , który wraz z  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  przechodzi do roztworu, pozostawiając w osadzie gips. Z roztworu strąca się żelazo zapomocą kredy, jako wodorotlenek  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , a zawarty w roztworze dwuchromian wapnia,  $\text{CaCr}_2\text{O}_7$  zamienia się drogą podwójnej wymiany z siarczanem potasu na dwuchromian potasowy:



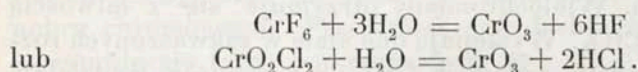
który krystalizuje podczas odparowywania roztworu.

Na drodze mokrej zamiana soli chromawych i chromowych na chromiany odbywa się w roztworach alkalicznych przez utlenianie ich zapomocą chloru, bromu lub dwutlenku wodoru, w roztworach kwaśnych zaś przez utlenianie zapomocą nadsiarczanów lub chloranów.

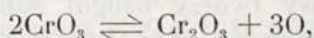
B. Głównym związkiem 6-wartościowego chromu jest *bezwodnik chromowy*,  $\text{CrO}_3$ . Jest to bezwodnik nieznanego w stanie wolnym kwasu chromowego,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , analogicznego do do kwasu siarkowego. Bezwodnik  $\text{CrO}_3$  otrzymuje się przez działanie na stężone roztwory chromianów lub dwuchromianów stężonym kwasem siarkowym w nadmiarze. Podczas ochładzania wykrystalizowuje z tych mieszanin bezwodnik chromowy w postaci karminowo-czerwonych igieł, bardzo hygro-



skopijnych, łatworozpuszczalnych w wodzie (100 g  $\text{H}_2\text{O}$  rozpuszcza w  $15^\circ$ —166 g  $\text{CrO}_3$ , w  $99^\circ$ —207 g  $\text{CrO}_3$ ). Można go otrzymać również innymi sposobami, np. przez działanie wodą na sześćfluorek chromu:

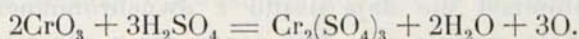


We wszystkich tych reakcjach wydziela się z roztworu bezwodny  $\text{CrO}_3$ , który nie tworzy z wodą trwałego połączenia. Topi się on w temperaturze  $196^\circ$ , a sublimuje w  $250^\circ$ . W wyższych temperaturach ulega z łatwością dysocjacji termicznej:



połączonej z wydzielaniem wolnego tlenu. Z tego względu jest to jeden z najsilniejszych środków utleniających, bardzo często stosowany zarówno w praktyce laboratoryjnej, jak i w technice.

W zetknięciu z kwasami tlenowemi wydziela on również wolny tlen, np.:



Dlatego mieszaniny bezwodnika chromowego z kwasami, tudzież mieszaniny chromianów i dwuchromianów z nadmiarem kwasu siarkowego używa się w praktyce laboratoryjnej, jako silne środki utleniające. Jeśli np. do mieszaniny dwuchromianu potasu,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , ze stężonym kwasem siarkowym dodać alkoholu, to utleni się on na aldehyd octowy, wydzielając charakterystyczny zapach, a roztwór zabarwi się na kolor zielony pod wpływem powstających soli chromowych.

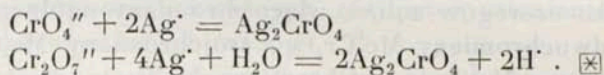
*C. Chromiany.* Jako bezwodnik kwasowy,  $\text{CrO}_3$  tworzy z zasadami kilka szeregów soli, a więc: chromiany ogólnego typu  $\text{Me}_2^1\text{CrO}_4$ , dwuchromiany  $\text{Me}_2^1\text{Cr}_2\text{O}_7$ , trójdchromiany  $\text{Me}_2^1\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ , czterochromiany  $\text{Me}_2^1\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ . Chromiany  $\text{Me}_2^1\text{CrO}_4$ , krystalizują z roztworów obojętnych lub alkalicznych zazwyczaj w żółtych kryształach, izomorficznych z odpowiedniami siarczanami. Tylko chromiany potasowców oraz magnezu są łatworozpuszczalne w wodzie, chromiany wszystkich innych metali są trudnorozpuszczalne, zwłaszcza cytrynowo-żółty chromian baru  $\text{BaCrO}_4$  (w 100 g  $\text{H}_2\text{O}$ —0,00035 g  $\text{BaCrO}_4$  w  $18^\circ$ ), brązowo-czerwony chromian srebra  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  (0,0025 g w 100 g  $\text{H}_2\text{O}$

w 18°), pomarańczowo-żółty chromian ołowiawy  $\text{PbCrO}_4$  (0,00002 g w 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  w 18°), który jest najtrudniej rozpuszczalny. Chromiany rozpuszczalne są w wodnych roztworach nieco zhydrolizowane, hipotetyczny kwas chromowy,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  jest bowiem kwasem słabym. Wielochromiany otrzymuje się z łatwością z chromianów i  $\text{CrO}_3$ . Występują one stale w zakwaszonych roztworach chromianów, zadanych  $\text{CrO}_3$ , z roztworów wydzielają się z łatwością w postaci krystalicznej. Z wielochromianów najważniejsze są dwuchromiany  $\text{Me}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , sole kwasu dwuchromowego  $\text{HO}-\text{CrO}_2-\text{O}-\text{CrO}_2-\text{OH}$ , który jest nieco silniejszy od kwasu chromowego.

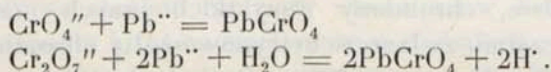
⊗ Kwas chromowy tworzy naogół sole nierozpuszczalne. Przez dodanie chromianu potasu do roztworów, zawierających sole strontu lub baru, powstają osady chromianów. Najtrudniej rozpuszcza się *chromian baru*,  $\text{BaCrO}_4$ , nierozpuszczalny w słabych kwasach, podczas gdy *chromian strontu*,  $\text{SrCrO}_4$  rozpuszcza się w słabych kwasach. Z tego względu sole baru dają osad nie tylko po dodaniu obojętnego roztworu  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , ale również pod wpływem kwaśnego roztworu  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Sole strontu natomiast nie dają osadu z dwuchromianem potasu,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Sole wapnia nie dają osadu ani z chromianem, ani z dwuchromianem, ponieważ chromian wapnia  $\text{CaCrO}_4$  rozpuszcza się w wodzie. Porządek rozpuszczalności chromianów wapniowców wynika z podanych poniżej cyfr:

1 litr wody rozpuszcza:  $1,45 \cdot 10^{-1}$  mola  $\text{CaCrO}_4$  (20°);  
 $5,9 \cdot 10^{-3}$  mola  $\text{SrCrO}_4$  (18°);  
 $1,13 \cdot 10^{-5}$  mola  $\text{BaCrO}_4$  (18°). ⊗

⊗ Azotan srebrowy strąca zarówno z roztworu chromianów jak i dwuchromianów czerwony osad *chromianu srebra*:



⊗ Roztwory soli ołowiawych strącają z roztworów chromianów i dwuchromianów *chromian ołowiawy*,  $\text{PbCrO}_4$  w postaci żółtego osadu:

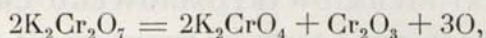


Chromian ołowiu używany jest jako farba mineralna koloru

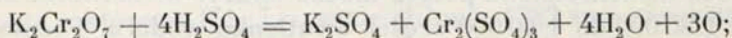


żółtego albo pomarańczowego (zależnie od stężenia i temperatury roztworu) w malarstwie. Z roztworów alkalicznych strąca się osad czerwony, którego skład chemiczny — zgodnie z badaniami K. Jabłczyńskiego — odpowiada soli zasadowej:  $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CrO}_4$ . Jest on znany w malarstwie pod nazwą »cy-nobru chromowego«. Przez mieszanie farby żółtej z czerwoną otrzymuje się farbę pomarańczową. ☒

*D. Dwuchromiany.* Najbardziej rozpowszechniony jest dwuchromian potasowy,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , otrzymywany na wielką skalę technicznie z chromitu. Krystalizuje on bardzo dobrze z kwaśnych roztworów w postaci czerwonych kryształów pryzmatycznych, których rozpuszczalność w wodzie wzrasta bardzo szybko wraz temperaturą (100 g  $\text{H}_2\text{O}$  rozpuszcza w 0° 4,43 g soli, a w 100°—50,5 g). Sól ta topi się bez rozkładu ( $t_f = 325^\circ$ ), ale powyżej temperatury topnienia rozkłada się według równania:



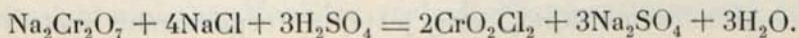
wobec czego działa w tych warunkach jako środek silnie utleniający. Podobnemu rozkładowi ulega ona również pod działaniem stężonego kwasu siarkowego na gorąco:



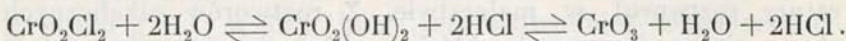
dlatego roztwory dwuchromianu potasu w stężonym kwasie siarkowym działają silnie utleniająco nawet w zwykłej temperaturze. W praktyce laboratoryjnej są one używane do oczyszczania powierzchni naczyń szklanych od przylegającej do nich powłoki tłuszczowej.

Dwuchromiany znalazły zastosowanie praktyczne do garbowania skór zwierzęcych, t. zw. garbowania chromowego. Wskutek tego światowa produkcja fabryczna dwuchromianów jest dość znaczna i stale się wzmacnia.

*E. Związki chromyłu.* Od hipotetycznego kwasu chromowego  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  wywodzą się różne pochodne, z których na uwagę zasługują przede wszystkim pochodne chlorowe, a mianowicie t. zw. *chlorek chromyłu*,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ; jest to dymiąca ciecz czerwona, otrzymywana przez destylację dwuchromianu sodu,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  z chlorkiem sodu oraz z dymiącym kwasem siarkowym:

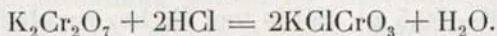


Woda rozkłada ten związek i wydziela  $\text{CrO}_3$ :



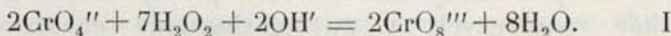
Jest on, podobnie do fosgenu,  $\text{COCl}_2$  oraz tlenochlorku fosforu,  $\text{POCl}_3$ , istotnym chlorkiem kwaśnym, co pierwszy stwierdził w r. 1837 nasz rodak prof. Filip Walter.

Poza chlorkiem chromylu istnieje jeszcze produkt pośredniego chlorowania, t. zw. *kwas chlorochromowy*,  $\text{CrO}_2\text{Cl}(\text{OH})$ , od którego wywodzą się chlorochromiany  $\text{Me}^I[\text{CrO}_3\text{Cl}]$ , odkryte przez Peligota w r. 1833. *Chlorochromian potasu*  $\text{K}[\text{CrO}_3\text{Cl}]$ , zwany powszechnie solą Peligota, otrzymuje się w postaci dużych czerwonych kryształów przez działanie stężonego kwasu solnego na nasycone roztwory dwuchromianu potasu:

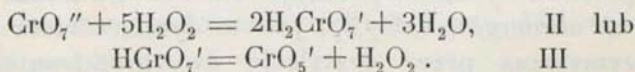


#### ZWIĄZKI SIEDMIOWARTOŚCIOWEGO CHROMU.

W r. 1847 Barreswil zauważył występowanie ciemnoniebieskiego zabarwienia podczas działania dwutlenku wodoru na roztwory chromianów; zabarwienie to przypisał on powstawaniu wyższego tlenku chromu,  $\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Reakcja ta jest tak czuła, że za pomocą dwuchromianu potasu można wykryć w roztworze obecność 1/30 000 do 1/40 000 części dwutlenku wodoru. Późniejsze badania Riesenfelda wykazały, że, zależnie od odczynu środowiska (kwaśnego lub zasadowego) oraz od temperatury, otrzymuje się, działając dwutlenkiem wodoru na chromiany, różne produkty. A więc działając dwutlenkiem wodoru w temperaturze  $0^\circ$  na słabo alkaliczne roztwory chromianów, otrzymuje się czerwono-brązowe roztwory nadchromianów typu  $\text{Me}_3\text{CrO}_8$ :



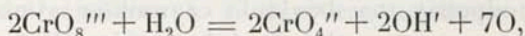
Działając natomiast dwutlenkiem wodoru w zwykłej temperaturze na słabokwaśne roztwory dwuchromianów, otrzymuje się fioletowe lub niebieskie roztwory nadchromianów typu  $\text{MeH}_2\text{CrO}_7$ , względnie  $\text{MeCrO}_5$



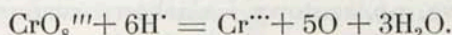
W obecności nadmiaru jonów  $\text{H}^+$  występuje bardzo intensywne zabarwienie niebieskie, właściwe wolnemu kwasowi nadchromowemu  $\text{HCrO}_5$ , który jest łatworozpuszczalny w eterze.



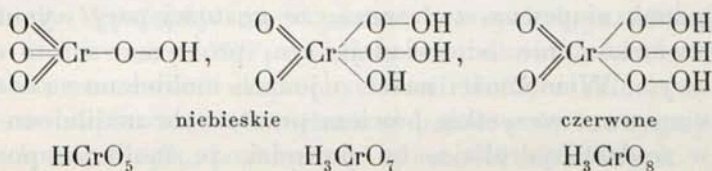
Nadchromiany są związkami bardzo nietrwałymi, rozpadają się szybko, zwłaszcza w nieco wyższej temperaturze. W roztworach alkalicznych zamieniają się one zpowrotem na chromiany:



w roztworach kwaśnych zaś na sole chromowe:



Riesenfeld przypisuje kwasom nadchromowym budowę nadtlenową i wyraża ją następującymi wzorami:



### 3. MOLIBDEN, Mo.

A. *Historja.* Znajomość molibdenu i jego związków sięga końca XVIII wieku. W r. 1778 Scheele otrzymał podczas utleniania minerału, zwanego *molibdenitem* ( $\text{MoS}_2$ ), kwas molibdenowy, z którego Hjel m wydzielił w r. 1782 sam pierwiastek. Dokładniejsze zbadanie molibdenu i jego związków chemja zawdzięcza przede wszystkim badaniom Berzeliusa.

B. *Występowanie, otrzymywanie i zastosowania.* Głównym kruszcem molibdenowym jest t. zw. *molibdenit*,  $\text{MoS}_2$ , przypominający z wyglądu poczęści grafit, poczęści zaś ołów. Stąd też pochodzi jego nazwa  $\mu\omicron\lambda\beta\beta\delta\omicron\varsigma$  — kruszec ołowiowy. Występuje on pod postacią giętkich blaszek, tłustych w dotknięciu, towarzyszących najczęściej rudom cynowym (w Czechach, Saksonji, Kornwallu, Syberji i Kanadzie). Pozatem molibden występuje jeszcze jako *wulfenit*,  $\text{PbMoO}_4$  w żółtoszarych heksagonalnych kryształach o tłustym połysku. Występuje on w Karyntji, Meksyku i Pensylwanji.

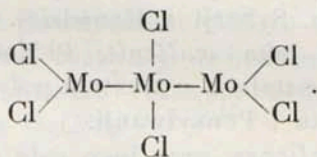
C. *Molibden metaliczny* oraz jego sole otrzymuje się technicznie głównie z molibdenitu, który podczas prażenia zamienia się na bezwodnik molibdenowy,  $\text{MoO}_3$ , łatworozpuszczalny w roztworach amoniaku. Bezwodnik molibdenowy redukuje się bądź wodorem w wysokiej temperaturze, bądź też metodą aluminotermiczną. Molibden znalazł główne zastosowanie przy wyrobie t. zw. stali molibdenowej.

*D. Własności fizyczne i charakter chemiczny.* Molibden jest srebrzysto-białym kruchym metalem, kowalnym w wyższych temperaturach; topi się w temperaturze 2250—2300°.

Jest on odporny na działanie czynników atmosferycznych, w wyższych temperaturach jednak łatwo się utlenia. Chlorowce, zwłaszcza fluor, chlor i brom działają nań dość energicznie, a kwasy tlenowe, np. azotowy i siarkowy rozpuszczają go.

Molibden występuje w związkach chemicznych, jako pierwiastek 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, oraz 7-miowartościowy. Dwu- oraz czterowartościowość molibdenu w związkach typu  $\text{MoX}_2$  i  $\text{MoX}_4$  jest jednak niepewna, zwłaszcza, że gęstości pary wymienionych związków nie odpowiadają tym prostym wzorom cząsteczkowym. Wiadomości nasze o jonach molibdenu są dotychczas niepewne, wszystkie bowiem proste sole molibdenu ulegają w wodzie hydrolizie, co dowodzi, że molibden posiada słabą tendencję do występowania w stanie jonowym. Natomiast w wyższych stopniach utlenienia molibden posiada w wysokim stopniu tendencję do tworzenia anjonów, w szczególności zaś anjonów zespolonych.

*E. Związki dwuwartościowego molibdenu.* Zaliczamy do nich przede wszystkim połączenia z chlorowcami, np.  $\text{MoCl}_2$ ,  $\text{MoBr}_2$  i  $\text{MoJ}_2$ . Chlorek molibdenawy,  $\text{MoCl}_2$  otrzymuje się zazwyczaj przez ogrzewanie chlorku molibdenowego  $\text{MoCl}_3$  w strumieniu dwutlenku węgla. Jest to proszek bezpostaciowy, dość lotny. Gęstość jego pary odpowiada wzorowi potrójnemu, wobec czego wątpić należy, czy chlorek molibdenawy jest istotnie pochodną molibdenu dwuwartościowego:  $\text{Mo} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{Cl}$ , czy też molibdenu trójwartościowego i czterowartościowego:



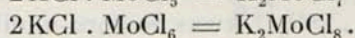
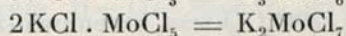
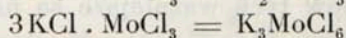
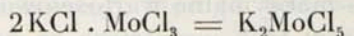
*F. Związki trójwartościowego molibdenu.* Z połączeń tego typu znane są  $\text{MoCl}_3$ ,  $\text{MoBr}_3$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  i t.p. A że są one izomorficzne z odpowiednimi związkami chromowemi, przeto zdaje się nie ulegać wątpliwości, że w związkach tych molibden występuje jako pierwiastek trójwartościowy.



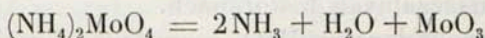
G. *Związki czterowartościowego molibdenu.* Znane są połączenia tego rodzaju jak  $\text{MoCl}_4$ ,  $\text{MoS}_2$  oraz  $\text{MoO}_2$ . Ten ostatni otrzymuje się przez redukcję  $\text{MoO}_3$  zapomocą wodoru, nie posiada własności zasadowych. Ciężary cząsteczkowe tych związków nie zostały dotychczas oznaczone, wobec czego pozostaje również otwarta sprawa czterowartościowości molibdenu.

H. *Związki pięciowartościowego molibdenu.* Z pochodnych molibdenu pięciowartościowego znany jest nieco dokładniej *pięciochlorek*,  $\text{MoCl}_5$ , otrzymywany przez bezpośrednie działanie chloru na sproszkowany molibden (w temperaturze niezbyt wysokiej). Występuje on w postaci czarnych kryształów, topi się w  $194^\circ$  i wrze w  $268^\circ$ , rozkłada się całkowicie wodą. Przez strącanie roztworów zespolonych soli  $\text{MoCl}_5$  z chlorkami potasowców zapomocą wodorotlenków potasowców otrzymuje się *pięciotlenek*,  $\text{Mo}_2\text{O}_5$ , pozbawiony własności zasadowych.

I. *Związki sześciowartościowego molibdenu.* Z pochodnych chlorowcowych tego typu zasługuje na uwagę *sześciofluorek*  $\text{MoF}_6$ , otrzymywany syntetycznie z pierwiastków w postaci bezbarwnych kryształów. Topi się w  $17^\circ$  i wrze w  $35^\circ$ . Od chlorowcowych pochodnych molibdenu 6-cio, zarówno jak i 5-cio i trójwartościowego wywodzą się liczne szeregi zespolonych soli chlorowcowych, np.:



J. Najważniejszą pochodną sześciowartościowego molibdenu jest *bezwodnik molibdenowy*,  $\text{MoO}_3$ , otrzymywany zazwyczaj przez prażenie molibdenianu amonowego:



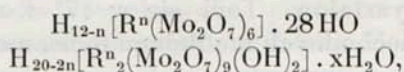
w postaci delikatnych blaszek, łatwo sublimujących i trudno-rozpuszczalnych w wodzie.

K. Z bezwodnika wywodzi się *kwask molibdenowy*  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , analogiczny do  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  i t.p., którego sole są dość trwałe. Nadto wyprowadza się zeń szereg kwasów izowielomolibdenowych, ogólnego wzoru  $\text{H}_{2n} \cdot (\text{MoO}_4)_n \cdot (\text{MoO}_3)_m$ . Tak np. dla  $n = 1$  znany jest następujący szereg soli kwasów wielomolibdenowych.

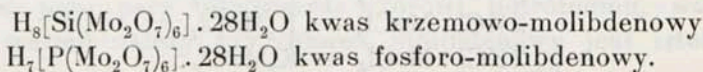
$\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Mo}_2\text{O}_7$	. . .	dwumolibdeniany
$\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Mo}_3\text{O}_{10}$	. . .	trójmolibdeniany
$\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	. . .	cztermolibdeniany
$\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Mo}_8\text{O}_{25}$	. . .	ośmiomolibdeniany

Dla  $n = 5$ ,  $m = 7$  otrzymujemy paramolibdeniany wzoru  $\text{Me}_{10}^{\text{I}}\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}$ , których typowym przykładem jest paramolibdenian amonu,  $(\text{NH}_4)_{10}\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}$ , używany jako odczynnik w analizie chemicznej. W tych kwasach w miarę wzrostu cząsteczki zespolonego anjonu wzrasta naogół tendencja do tworzenia soli ze słabymi zasadami, czyli innymi słowy wzrasta moc kwasu. Tak np. normalny molibdenian amonowy  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  jest bardzo nietrwały, podczas gdy paramolibdenian  $(\text{NH}_4)_{10}\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}$  jest związkiem bardzo trwałym.

Anjony kwasu molibdenowego  $\text{MoO}_4''$  oraz dwumolibdenowego  $\text{Mo}_2\text{O}_7''$  wykazują ponadto wybitną tendencję do tworzenia zespolonych anjonów z innymi kwasami mineralnymi, a mianowicie do tworzenia t. zw. złożonych wielokwasów, których skład chemiczny wyraża się wzorami ogólnymi:



w których  $R$  — oznacza np. Te, P, As, Si, Ti, Zr, B, Al, Cr, Fe i inne, zaś  $n$  — maksymalną wartościowość tych pierwiastków. Z heterokwasów tych ważniejsze są następujące:



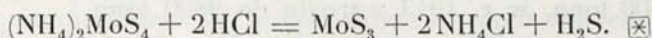
Kwaśna sól amonowa kwasu fosforo-molibdenowego składu  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6$  — jest w wodzie bardzo trudnorozpuszczalna i bywa stosowana do ilościowego oznaczania kwasu fosforowego w rozpuszczalnych fosforanach.

Bezwodnik molibdenowy  $\text{MoO}_3$  rozpuszcza się nie tylko w roztworach zasad, ale i w roztworach silnych kwasów, np. kwasu solnego i azotowego, z którymi tworzy chlorowcokwasy, jak np.  $\text{Cl}(\text{OH})\text{MoO}_2$ .

☒ *L. Siarkowódór strąca z zakwaszonych roztworów molibdenianów trójsiarczek molibdenu*,  $\text{MoS}_3$  w postaci ciemnobrunatnego osadu, łatworozpuszczalnego w siarczku amonu i w siarczku potasowców. Trójsiarczek molibdenu tworzy łatwo roztwory koloidalne. ☒



⊗ Jego rozpuszczalność w siarczankach potasowców polega na powstawaniu *tiomolibdenianów*, które łatwo rozpuszczają się w wodzie i posiadają zdolność krystalizacji. Kwasy rozkładają tiomolibdeniany i wydzielają zpowrotem trójsiarczek molibdenu:



⊗ *M. Błękit molibdenowy.* Przez redukcję kwasu molibdenowego albo zakwaszonego roztworu jakiegokolwiek molibdenianu zapomocą dwutlenku siarki, siarkowodoru i innych środków odtleniających otrzymuje się koloidalny roztwór, zabarwiony na kolor ciemnobłękitny. Zabarwienie roztworu pochodzi stąd, że zawiera on osad t. zw. błękitu molibdenowego. Skład tego osadu nie jest ustalony. Prawdopodobnie stanowi on mieszaninę trójtlenku molibdenu,  $\text{MoO}_3$  z niższymi tlenkami, powstałymi przez redukcję. Błękit molibdenowy używany jest jako barwnik w farbiarstwie tkanin ze względu na jego zdolność adsorpcyjną względem włókna roślinnego. ⊗

~ *N. Pochodne siedmiowartościowego molibdenu.* Bezwodnik  $\text{MoO}_3$  tworzy z dwutlenkiem wodoru kwas nadmolibdenowy  $\text{HMoO}_4$ , znany w stanie wolnym w postaci wodzianu:  $\text{HMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , wydzielającego się w małych żółtych kryształach. Od kwasu nadmolibdenowego, którego budowa wyraża się praw-

dopodobnie wzorem  $\text{H}-\text{O}-\text{Mo} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ , wywodzi się szereg do-  
brze zdefiniowanych soli.

#### 4. WOLFRAM, W.

*A. Historia i występowanie:* Wolfram został odkryty przez Scheelego w r. 1781 w mineralu, zwanym wolframitem lub tungstenem. Od nazwy tego minerału pochodzi nazwa tungsten, używana na określenie tego pierwiastka we Francji i Anglii. Metaliczny wolfram został poraz pierwszy otrzymany przez hiszpańskiego chemika D'Elkujara w r. 1783. W przyrodzie wolfram jest mało rozpowszechniony. Występuje on wyłącznie pod postacią soli kwasu wolframowego  $\text{H}_2\text{WO}_4$  w różnych minerałach, z których najważniejsze są: szelit  $\text{CaWO}_4$ , spotykany w granitach i gnejsach, dalej wolframit lub tung-

sten  $(\text{Fe.Mn})\text{WO}_4$  składający się czarnych kryształów mieszanym  $\text{FeWO}_4$  i  $\text{MnWO}_4$ , o połysku diamentowym, wreszcie hubneryt  $\text{MnWO}_4$ . Główne złoża rud wolframowych znajdują się w Stanach Zjednoczonych, w Argentynie, Boliwii oraz w Australii. Produkcja rud wolframowych wynosiła w r. 1901 — około 600 tonn, w r. 1913 wzrosła do 9800 tonn.

*B. Otrzymywanie i zastosowania:* W celu otrzymania wolframu z jego rud stapia się naturalne wolframiany naprzód z sodą. Tworzy się wówczas łatwo rozpuszczalny wolframian sodowy  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . Z wodnych roztworów wolframianów kwasy strącają trudnorozpuszczalny bezwodnik  $\text{WO}_3$ . Ten ostatni pod działaniem amonjaku zamienia się na sól amonową, którą, w celu usunięcia obcych domieszek, poddaje się kilkakrotnemu przekrystalizowaniu z gorącej wody, a następnie prażeniu. Otrzymany w ten sposób czysty  $\text{WO}_3$  redukuje się następnie bądź wodorem w wyższej temperaturze, bądź też sodem. Dość czysty metal otrzymuje się również metodą aluminotermiczną lub też przez redukcję węglem w piecach elektrycznych.

Metaliczny wolfram znalazł główne zastosowanie przy wyrobie stali specjalnej (narzędziowej) oraz włókien do żarówek elektrycznych. Zastosowanie do wyrobu stali narzędziowej polega na tem, że stal chromowa, zawierająca do 30% chromu, staje się po dodaniu niewielkich ilości wolframu bardzo twarda, traci przytem kruchość i nie odhartowuje się w temperaturze 600°. Ze stali wolframowo-chromowej wyrabia się świdry wiertarek oraz noże obrabiarek, używane do obróbki metali (stal samohartująca się).

*C. Żarówki.* Pierwsze żarówki elektryczne posiadały włókna platynowe. W r. 1878 Edison zastosował poraz pierwszy włókna węglowe, dające silniejsze światło. W r. 1898 Auer von Welsbach zastosował do tego celu włókna osmowe, w r. 1903 Bul-ton tantalowe, Just wolframowe. Obecnie żarówki wolframowe wyparły z użycia wszelkie inne, ze względu na wielką oszczędność prądu, jaka się przy ich używaniu daje uzyskać. Gdy bowiem żarówki węglowe dawały na 1 watt zużytego prądu światło o sile 0,65 świec, osmowe o sile 0,7 świec, to małe żarówki wolframowe dają światło o sile 0,9 do 1,2 świec, a duże żarówki nawet o sile 2 świec. Ponadto żarówki wolframowe pracują przeciętnie przeszło 1000 godzin, podczas gdy węglowe wytrzymywały zaledwie 500 godzin. W samych



tylko Stanach Zjednoczonych zamiana żarówek węglowych na wolframowe dała oszczędność 400 milionów dolarów rocznie.

Szerokie zastosowanie przy wyrobie żarówek zawdzięcza wolfram przede wszystkim wysokiej temperaturze topnienia, wynoszącej  $3350^{\circ}$ . Poza tym jego opór elektryczny wzrasta szybko wraz z temperaturą. W temperaturze  $0^{\circ}$  opór właściwy wolframu wynosi 5,12 omów, w temperaturze  $2000^{\circ}$  wzrasta do 71,1 omów. Ponadto włókna wolframowe rozpylają się w wysokiej temperaturze w znacznie mniejszym stopniu niż węglowe. Te własności wolframu metalicznego pozwalają ogrzewać włókna oporowe do temperatur znacznie wyższych aniżeli węglowe, wobec czego osiąga się silniejsze ich świecenie, a tem samem zupełniejszą zamianę energii elektrycznej na świetlną.

Pierwsze trwałe i dostatecznie cienkie włókna wolframowe zaczęła wyrabiać berlińska fabryka Pintscha, której udało się wyprodukować cieniutkie kryształki wolframu metalicznego, długie na dziesiątki metrów. Następnie nowojorska General Electric Company opracowała sposób otrzymywania wolframu kowalnego. Sproszkowany wolfram poddaje się naprzód ciśnieniu 5000 atmosfer w celu otrzymania zeń porowatych laseczek, które przepala się początkowo w atmosferze wodoru, a następnie ogrzewa elektrycznie prawie do temperatury topnienia. Laseczki te poddaje się następnie długotrwałemu automatycznemu kuciu, poczem uzyskują one taką spistość i kowalność, że dają się mechanicznie wyciągać na drut grubości 0,01 mm.

Obecnie światowa produkcja wolframu przekracza już 5000 tonn rocznie.

*D. Własności fizyczne i chemiczne.* Wolfram, otrzymany przez redukcję  $WO_3$ , jest stalowo-szarym proszkiem. Wolfram kuty posiada budowę krystaliczną, jest bardzo twardy (twardość 7,5), w wysokiej temperaturze ciągliwy, źle przewodzi elektryczność. W zwykłej temperaturze jest dość oporny na działanie tlenu powietrza; podczas prażenia utlenia się na  $WO_3$ . W zwykłej temperaturze tylko fluor działa nań dość energicznie, inne chlorowce zaczynają nań działać dopiero w temperaturach wysokich. Z mocnych kwasów tylko kwas azotowy działa nań dość słabo, a woda królewska utlenia na  $WO_3$ .

W związkach chemicznych wolfram występuje, podobnie jak molibden, jako pierwiastek 2-, 4-, 5-, 6- i 7-miowartościowy. O kationach wolframu dotychczas nic pewnego niewiadomo.



Ze związków wolframu 2-, 4- i 5-ciwartościowego znane są połączenia z chlorowcami np.  $\text{WCl}_2$ ,  $\text{WBr}_2$ ,  $\text{WJ}_2$ ,  $\text{WCl}_4$ ,  $\text{WJ}_4$ ,  $\text{WCl}_5$  oraz  $\text{WBr}_5$ . Z połączeń tlenowych znane są tlenki:  $\text{WO}_2$  oraz  $\text{W}_2\text{O}_5$ , ten ostatni stanowi główny składnik t. zw. »błękitu wolframowego«.

E. Ze związków 6-ciwartościowego wolframu zasługuje na uwagę *sześciofluorek*,  $\text{WF}_6$ . Związek ten, pomimo wielkiego ciężaru cząsteczkowego (298), jest gazem, skrapla się w temperaturze  $19,5^\circ$  i krzepnie w  $+2,5^\circ$ . Najważniejszym ze związków 6-wartościowego wolframu jest *bezwodnik*,  $\text{WO}_3$ , proszek cytrynowo-żółty, nierozpuszczalny w kwasach. Stopiony z wodorotlenkami potasowców, tworzy wolframiany ogólnego typu  $\text{Me}^1_2\text{WO}_4$ , łatwo rozpuszczalne w wodzie. Poza temi solami normalnemi kwasu wolframowego istnieją również sole kwasów wielowolframowych, Parawolframiany typu ogólnego  $\text{Me}^1_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  otrzymuje się w pięknych kryształach, jeśli roztwory wolframianów zobojętniać silnemi kwasami i następnie odparowywać. Istnieją również kwasy wielowolframowe złożone, z których zasługuje na uwagę: kwas fosforowolframowy  $\text{H}_7\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ , kwas krzemowolframowy  $\text{H}_8\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ , używany jako odczynnik na alkaloidy, oraz kwas borowolframowy  $\text{H}_9\text{B}(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ , które występują w postaciach izomorficznych.

Wreszcie wspomnieć należy o t. zw. bronzach wolframowych, otrzymywanych przez prażenie mieszanin soli izowielowolframowych z  $\text{WO}_3$  w strumieniu wodoru i wykazujących piękne zabarwienia o połysku metalicznym, dlatego też stosowanych jako farby mineralne. Skład ich wyraża się ogólnym wzorem  $\text{Me}_n(\text{WO}_3)_m$ . Najważniejsze z nich są następujące:  $\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{13}$  — barwy niebieskiej,  $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$  — barwy czerwonej,  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$  — barwy fioletowej,  $\text{Na}_5\text{W}_6\text{O}_{18}$  oraz  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_6$  — barwy żłocisto-żółtej.

## 5. URAN, U.

A. *Historja i występowanie*: Uran został odkryty w r. 1789 przez Klaprotha w t. zw. blendzie smolistej. Klaproth uważał jednak tlenek uranu  $\text{UO}_2$  za sam pierwiastek i dopiero Peligot wykazał w r. 1841, że jest to połączenie tlenowe, któremu przypisał wzór  $\text{UO}$ . Wreszcie Mendelejew dowiódł, że skład tego tlenku wyraża się wzorem  $\text{UO}_2$ .



W przyrodzie uran występuje w całym szeregu rzadkich minerałów promieniotwórczych, z których ważniejsze: uranit  $\text{Fe}_2\text{UO}_4$  oraz blenda smolista  $(\text{U}, \text{Pb})_3(\text{UO}_6)_2$ , albo  $(\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3) \cdot (\text{PbUO}_4)$ , zawierająca do 95%  $\text{U}_3\text{O}_8$ , występują w nieco większych ilościach w Czechach, Saksonji, Kornwallu oraz Nowej Kaledonii. Jest ona głównym źródłem otrzymywania radu.

*B. Otrzymywanie i zastosowania.* W technice otrzymuje się uran w sposób następujący: rudy uranowe stapia się naprzód z sodą i saletrą, otrzymane stopy przemywa wodą, zadaje silnymi kwasami, np. solnym, azotowym lub siarkowym, i ogrzewa do wrzenia. Cała ilość uranu przechodzi wówczas do roztworu, który utlenia się, a następnie zadaje nadmiarem sody i ogrzewa do wrzenia. W tych warunkach zawarte w roztworze glin i żelazo wytrącają się jako tlenki  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a w roztworze pozostaje uran w postaci uranianu sodowego. Po odsączeniu roztwór zubożają się i ogrzewa do wrzenia, przyczem cały  $\text{UO}_3$  strąca się jako żółcień uranowy  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ .

Uran metaliczny otrzymuje się z czterochlorku  $\text{UCl}_4$  przez działanie nań sodem lub potasem, lub też przez elektrolizę soli  $\text{Na}_2\text{UCl}_6$ . Pozatem otrzymać go można z dwutlenku  $\text{UO}_2$  przez redukcję magnezem lub glinem.

Związki uranowe używane są w większych ilościach w technice do barwienia szkła i porcelany.

*C. Własności.* Uran jest białym metalem o połysku srebrzystym, daje się polerować oraz hartować. Jest on bardzo twardy. W stanie sproszkowanym ogrzany w powietrzu, zapala się w temperaturze  $170^\circ$ , w wyższej zaś temperaturze rozkłada wodę.

☒ Uran, podobnie do innych chromowców, posiada zdolność tworzenia związków 2-, 3-, 4-, 5-, 6- i 7-miowartościowych, tylko związki 4-rowartościowe i 6-ciowartościowe są jednak trwale i dokładniej zbadane. ☒

#### CZTEROWARTOŚCIOWE ZWIĄZKI URANU.

☒ *A. Dwutlenek uranu*,  $\text{UO}_2$  otrzymuje się zapomocą odtlenienia trójtlenku uranu w strumieniu wodoru podczas ogrzewania. Jest to czarny proszek, łatwo zapalający się w powietrzu. Ponieważ dwutlenek uranu bardzo trudno ulega dalszemu odtlenieniu, przeto uważano go przez długi czas za pierwiastek. W istocie dwutlenek uranu wchodzi, jako taki, w skład

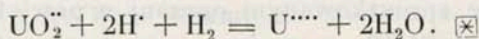
wielu soli, zwanych solami uranylowymi, i posiadających ogólny wzór:  $\text{UO}_2\text{X}_2$ , w którym X oznacza 1-wartościowy anion. W solach tych dwutlenek uranu tworzy dwuwartościowy kation  $(\text{UO}_2)^{++}$ , zwany »uranylem«. ☒

☒ B. Przez prażenie tlenków uranu, zmieszanych z węglem, w strumieniu chloru otrzymuje się mieszaninę chlorków, z której przez destylację daje się wydzielić *czterochlorek uranu*,  $\text{UCl}_4$  w postaci ciemnozielonych kryształów o punkcie topnienia  $567^\circ$  i o punkcie wrzenia  $618^\circ$ . Czterochlorek uranu rozpuszcza się w wodzie, ulega jednak podczas rozpuszczania całkowitej niemal hydrolizie. ☒

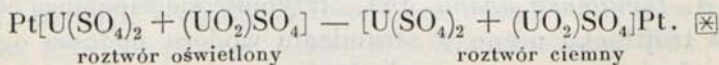
☒ C. *Czterofluorek uranu*,  $\text{UF}_4$  powstaje bezpośrednio z pierwiastków. Jest to zielony proszek, nierozpuszczalny w wodzie, topiący się powyżej  $1000^\circ$ . ☒

☒ D. *Siarczan czterowartościowego uranu*,  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  powstaje przez rozpuszczanie dwutlenku uranu w nadmiarze kwasu siarkowego. Z kwaśnego roztworu wydzielają się ciemnozielone rombowe płatki. Sól ta rozpuszcza się w wodzie, ulega jednak hydrolizie i wydziela po upływie pewnego czasu osad zasadowych soli. ☒

☒ Siarczan czterowartościowego uranu utlenia się łatwo na siarczan uranylu. Odwrotnie przez odtlenienie soli uranylowych zapomocą wodoru *in statu nascendi* otrzymuje się siarczan 4-wartościowego uranu. W roztworze, zawierającym jony  $\text{H}^+$ , istnieje więc równowaga pomiędzy jonami:  $\text{UO}_2^{++}$  i  $\text{U}^{++++}$ :



☒ W roztworach takich daje się więc zawsze oznaczyć pewien potencjał utleniająco-odtleniający (por. str. 409). Na szczególną uwagę zasługuje fakt, stwierdzony przez Baura i Titlestada, że potencjał utleniający soli uranylowych zależy od światła: pod wpływem naświetlenia potencjał wzrasta. Titlestad skonstruował na tej zasadzie fotoogniwo, posiadające następujący skład:



☒ W fotoogniwie tem platyna, pogrążona w oświetlonym roztworze, jest anodą, platyna zaś, pogrążona w ciemnym roztworze, jest katodą. Napięcie tego fotoogniwa po naświetleniu