

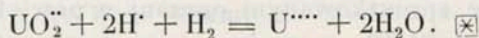
wielu soli, zwanych solami uranylowymi, i posiadających ogólny wzór: UO_2X_2 , w którym X oznacza 1-wartościowy anion. W solach tych dwutlenek uranu tworzy dwuwartościowy kation $(\text{UO}_2)^{++}$, zwany »uranylem«. ☒

☒ B. Przez prażenie tlenków uranu, zmieszanych z węglem, w strumieniu chloru otrzymuje się mieszaninę chlorków, z której przez destylację daje się wydzielić *czterochlorek uranu*, UCl_4 w postaci ciemnozielonych kryształów o punkcie topnienia 567° i o punkcie wrzenia 618° . Czterochlorek uranu rozpuszcza się w wodzie, ulega jednak podczas rozpuszczania całkowitej niemal hydrolizie. ☒

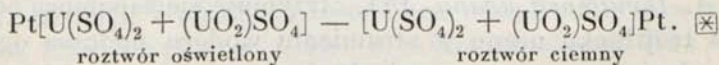
☒ C. *Czterofluorek uranu*, UF_4 powstaje bezpośrednio z pierwiastków. Jest to zielony proszek, nierozpuszczalny w wodzie, topiący się powyżej 1000° . ☒

☒ 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 H^+ , istnieje więc równowaga pomiędzy jonami: UO_2^{++} i 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

anody szybko wzrasta, po pewnym czasie jednak osiąga maksymalną wartość. Jeżeli po osiągnięciu tej wartości znów zaciemnić anodę, wówczas napięcie maleje i powoli spada do zera. Maksymalne napięcie fotoogniwa zależy od natężenia światła: wzrasta ono proporcjonalnie do logarytmu tej wielkości. Najsilniejsze działania ogniwa wywołują promienie fioletowe, t. j. te właśnie, które wywierają najsilniejszy wpływ na reakcje chemiczne. ☒

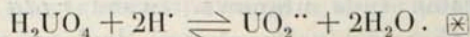
☒ E. *Szczawian czterowartościowego uranu*, $U(C_2O_4)_2$ jest trudnorozpuszczalny w wodzie i strąca się przez dodanie kwasu szczawowego do roztworów, zawierających jony U^{4+} , w postaci sześciianów, zabarwionych na zielono. Szczawian uranu posiada zdolność tworzenia soli zespolonych i rozpuszcza się w nadmiarze szczawianów potasowców. Potasowa sól zespolona posiada skład: $K_4[U(C_2O_4)_4] \cdot 5H_2O$. ☒

SZEŚCIOWARTOŚCIOWE ZWIĄZKI URANU.

☒ A. *Trójtlenek uranu*, UO_3 powstaje podczas ostrożnego prażenia uranianu amonowego albo azotanu uranylu. Jest to proszek koloru ceglastego o charakterze amfoterycznym. Ponieważ jednak przeważa w nim charakter kwasowy, przeto należy go uważać za bezwodnik kwasu uranowego. Własności zasadowe trójtlenku uranu są tak słabe, że wszystkie jego sole w wodnym roztworze ulegają hydrolizie, tworząc sole zasadowe (tlenosole), zawierające rodnik uranylu, UO_2 . ☒

☒ B. Z sześciowartościowych związków uranu z chlorowcami znany jest tylko jeden, mianowicie *sześciofluorek uranu*, UF_6 , powstający przez działanie fluoru na uran (w szczególności, gdy fluor zawiera nieznaczne domieszki chloru). Tworzy on żółte kryształy, sublimujące już w temperaturze pokojowej, jest bardzo higroskopijny i łatwo reaguje z innymi związkami. Temperatura topnienia (pod zwiększonym ciśnieniem) równa się $69,2^\circ$, temperatura sublimacji wynosi 56° . ☒

☒ C. *Związki uranylu* posiadają wzór UO_2X_2 (gdzie X oznacza rodnik kwasowy). Są one trwałe w wodnych roztworach, są zabarwione żółto i odznaczają się zieloną fluorescencją. W wodnym roztworze tworzą one katjony UO_2^{2+} , znajdujące się w stanie równowagi z kwasem uranowym:



⊗ a) *Azotan uranylu*, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ otrzymuje się przez rozpuszczanie tlenków uranu w kwasie azotowym. Jest łatwo-rozpuszczalny w wodzie, alkoholu i eterze i topi się w $59,5^\circ$ we własnej wodzie krystalizacyjnej. Jest to najbardziej rozpowszechniona w handlu sól uranu. ⊗

⊗ b) *Octan uranylu* otrzymuje się przez rozpuszczanie kwasu uranowego w kwasie octowym. Krystalizuje z wodnego roztworu w postaci wodzianu: $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Używany jest w chemii analitycznej, jako odczynnik na kwas fosforowy. ⊗

⊗ c) *Siarczek uranylu*, UO_2S strąca się z roztworów soli uranylowych przez dodanie siarczku amonu w postaci brunatnego osadu, który łatwo rozpuszcza się nawet w słabych kwasach, np. w kwasie octowym. ⊗

⊗ d) *Siarczan uranylu*, $\text{UO}_2(\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ otrzymuje się przez działanie kwasu siarkowego na azotan uranylu i wyparowanie otrzymanego roztworu. ⊗

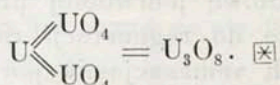
⊗ e) *Fosforan uranylu*, UO_2HPO_4 strąca się z roztworu soli uranylowych przez dodanie fosforanu sodu. W obecności soli amonowych octan uranylu (patrz wyżej) daje z fosforanami osad fosforanu uranylo-amonowego: $\text{UO}_2 \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{PO}_4$, używany do miareczkowego oznaczania kwasu fosforowego. ⊗

⊗ Sole uranylu odtleniają się łatwo w kwaśnych roztworach zapomocą cynku do soli czterowartościowego uranu por. str. 568). ⊗

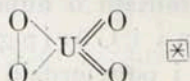
⊗ D. *Kwas uranowy*, H_2UO_4 powstaje przez gotowanie trójtlenku uranu w wodzie. Jest on nierozpuszczalny w wodzie, i można go uważać za wodorotlenek uranylu: $(\text{UO}_2)(\text{OH})_2$ ze względu na amfoteryczny charakter tego związku. Sole kwasu uranowego, czyli uraniany wywodzą się z kwasu H_2UO_4 o składzie podobnym do H_2SO_4 , albo z kwasu dwuuranowego, $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$, o składzie podobnym do $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Dwuuraniany są trwale nietylko w kwaśnych roztworach (jak dwuchromiany), ale i w alkalicznych. Wskutek dysocjacji elektrolitycznej powstają jony $\text{U}_2\text{O}_7''$, zabarwione na kolor żółty. Pozatem znane są 3-, 4-, 5- i 6-uraniany. Istnienie tych soli zdradza skłonność uranu do tworzenia wielokwasów, stanowiącą wspólną cechę wszystkich chromowców. ⊗

⊗ E. *Naturalna ruda uranowa*, zwana *rudą smolistą*, posiada skład U_3O_8 i jest najtrwalszym tlenkiem uranu. Tlenek

ten uzyskać można przez prażenie zarówno niższego jak i wyższego tlenku uranu w powietrzu. Tlenek U_3O_8 należy rozpatrywać jako uranian czterowartościowego uranu. Wzór jego daje się wyrazić w następujący sposób:



\boxtimes *F. Nadtlenek uranu.* Stężone roztwory soli uranylowych tworzą z wodą utlenioną żółty osad nadtlenku uranu o składzie: $UO_4 \cdot 2H_2O$. Osad ten rozpuszcza się zarówno w kwasach, jak i w zasadach. Z zasadami nadtlenek uranu tworzy w obecności wody utlenionej sole kwasu naduranowego, np. naduranian potasu: $(K_2O_2)_2UO_4 \cdot 10H_2O$. Nadtlenek uranu wywodzi się prawdopodobnie z sześciowartościowego uranu przez zastąpienie 1 atomu tlenu grupą nadtlenową:



6. PROMIENIOTWÓRCZY ROZPAD URANU.

\boxtimes *A. Historia.* Uran został odkryty jako pierwszy zpośród pierwiastków promieniotwórczych. Dwudziestego czwartego lutego 1896 r. Henryk Becquerel zakomunikował Paryskiej Akademii Umiejętności, że związki uranowe wysyłają promienie, przenikające ciała nieprzezroczyste i działające na płytę fotograficzną (por. str. 237 i rys. 74 na str. 270).

Stwierdzono później, że uran, będący w równowadze z produktami jego rozkładu, wysyła zarówno promienie α , jak i β . \boxtimes

\boxtimes *B. Uran X_1 .* Z produktów rozkładu uranu wydzielony został najpierw przez Crookesa uran X_1 ; uczony ten dowiódł, że pierwiastek, powstający wskutek rozpadu uranu, wysyła wyłącznie promienie β . W celu wydzielenia uranu X_1 zadaje się roztwór azotanu uranylu węglanem amonu. Naprzód strąca się osad wodorotlenku uranylu, $UO_2(OH)_2$, który jednak rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika. Crookes zauważył, że część powstającego w ten sposób osadu nie rozpuszcza się w węglanie amonu. Otóż ta niezropuszczalna część osadu wysyła promienie β , podczas gdy roztwór wysyła promienie α . \boxtimes

⊗ Promieniotwórczość nierozpuszczalnego osadu, zawierającego uran X_1 , maleje dość szybko i po upływie 24 dni spada do połowy, podczas gdy rozpuszczalna część osadu zaczyna znów wysyłać promienie β i po upływie 24-dniowego okresu odzyskuje połowę pierwotnej promieniotwórczości β . Zjawiska te, podobne do regeneracji radu i toru, będących w równowadze z ich »emanacjami« (por. str. 265 i str. 285), dowodzą, że w naturalnych minerałach uranowych i w otrzymywanych z nich związkach uranu pierwiastek ten występuje w »równowadze promieniotwórczej« z produktami swego rozpadu. Ponieważ uran należy do VI grupy układu okresowego, a uran X_1 powstaje z uranu podczas wysyłania promieni α , przeto — zgodnie z regułą przesunięć — produkt jego rozkładu UX_1 powinien należeć do grupy IV i być izotopem toru (str. 280). ⊗

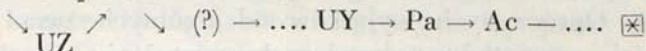
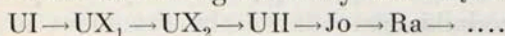
⊗ C. Uran X_2 . Natomiast produkt rozpadu uranu X_1 , któremu towarzyszy promieniowanie β , powinien należeć do V-ej grupy i być analogiem tantalu o numerze porządkowym 91. W rzeczywistości Fajans i Göring potrafili wydzielić produkt rozkładu uranu X_1 i potwierdzili powyższe przypuszczenia. Pierwiastek ten posiada bardzo krótki okres półtrwania, wynoszący zaledwie 1,17 min., i został dlatego nazwany »brevem« (od łacińskiego słowa brevis — krótki). Później, gdy został odkryty izotop tego pierwiastku w postaci protaktynu, przyjęta została nazwa: uranu X_2 . ⊗

⊗ D. Uran II. Promienie α , wysyłane przez uran, są dwójakiego rodzaju: jedne z nich posiadają zasięg 2,50 cm, inne zaś — 2,90 cm. Istnienie tych dwóch rodzajów promieni dowodzi, że uran zawiera dwa pierwiastki, wysyłające promienie α , będące w równowadze promieniotwórczej. Ponieważ jednak oba te pierwiastki są izotopami, przeto nie można ich oddzielić. Dowodzi to, że zwykły uran stanowi mieszaninę dwóch izotopów o różnych ciężarach atomowych. Pierwszy z nich, będący protoplastą szeregów uranowego, aktynowego i radowego, nazywa się: uran I i jest najtrwalszy ze wszystkich pierwiastków tego szeregu: okres półtrwania UI wynosi $4,5 \cdot 10^9$ lat. Uran II, będący produktem rozpadu uranu X_2 , jest również trwały: okres jego półtrwania wynosi jednak tylko około $2 \cdot 10^6$ lat. ⊗

⊗ E. Rozgałęzienie szeregu uranowego. Na uranie II zaczyna się rozgałęzienie szeregu uranowego na 2 szeregi: radowy i aktynowy. Uran II wysyła bowiem jednocześnie pro-

mienie α i β . Podczas promieniowania α powstaje »jon«, będący ojcem radu (por. str. 282). Podczas promieniowania β powstaje pierwiastek dotąd nieznany (być może trzeci izotop uranu), będący protoplastą rodu aktynowego. Z tego nieznanego pierwiastka powstaje bezpośrednio (albo, być może, pośrednio) uran Y, o którym była już mowa na str. 282 i 503, będący poprzednikiem protaktynu. ☒

☒ *F. Uran Z.* W r. 1921 odkryty został przez Hahn'a jeszcze jeden produkt rozpadu uranu, który otrzymał nazwę: uran Z. Pierwiastek ten powstaje jako produkt rozpadu uranu X_1 , jednocześnie z uranem X_2 . Jego okres półtrwania wynosi 6,7 godzin. Prawdopodobnie wskutek rozpadu uranu Z powstaje uran II. W ten sposób to rozgałęzienie szeregu uranowego zamyka się samo w sobie, podobnie do rozgałęzienia aktynu C i toru C. Szereg uranowy ma więc wygląd następujący:



Zasadnicze własności szeregu uranowego podane są w poniższej tablicy:

☒

TABLICA 97.

Drzewo genealogiczne uranu.

Pierwiastek	Symbol	Promieniowanie	Nr porz.	Ciężar atomowy	Okres półtrwania	Grupa
Uran I	U I	α	92	238,1	$4,5 \cdot 10^9$ lat	IV
Uran X_1	UX_1	β	90	234	23,8 dni	IV
Uran X_2	UX_2	β	91	234	1,17 min.	V
Uran Z	UZ	β	91	234	6,7 godz.	V
Uran II	U II	α	92	234	$2,10^6$ lat	VI
Jon	JO	α	90	230	$8,2 \cdot 10^4$ lat	IV
Uran Y	UY	β	90	231	27,8 godz.	IV ☒

XIII. ZWIĄZKI ZESPOŁONE.

☒ Skład związków pierwiastków, należących do ostatnich trzech grup dowodzi, że są one zdolne do tworzenia związków o różnej wartościowości. Z porównania tych związków wynika, że każdy z tych pierwiastków posiada pewną najwyż-

sza wartościowość, odpowiadającą jego miejscu w układzie okresowym. Poza tem jednak każdy z nich tworzy kilka szeregów związków o niższej wartościowości. Chrom np. jest pierwiastkiem sześciowartościowym w szeregu związków, wywodzących się od trójtlenku chromu, CrO_3 . Poza tem tworzy on związki dwuwartościowe, np. CrCl_2 , trójwartościowe, np. CrCl_3 , a nawet czterowartościowe, — aczkolwiek te ostatnie są naogół nietrwałe. Podobne szeregi związków o rozmaitej wartościowości spotykamy w grupie wanadowców, tytanowców i innych. ☒

☒ Związki, w których badany pierwiastek wykazuje niższą wartościowość, niż uważana przez nas za najwyższą, zwieemy »nienasyconemi«. Przypuszczamy bowiem, że pierwiastki badane posiadają w związkach tych wolne wiązania, które w pewnych warunkach mogą być nasycone przez inne pierwiastki albo rodniki. ☒

☒ Oprócz tych wyjątków od ogólnych zasad wartościowości, — wyjątków, polegających na istnieniu związków o niższej wartościowości, czyli nienasyconych, istnieje inna kategoria wyjątków, polegająca na istnieniu związków o wyższej wartościowości, — związków pomiędzy związkami nasyconemi, np. soli z wodą, soli z amonjakiem, wreszcie soli z innemi solami. Istnienie ich dowodzi, że zwykle wiązania, czyli wiązania »biegunowe« (heteropolarne), które rozważaliśmy dotychczas, nie wystarczają do opisu i klasyfikacji wszystkich znanych związków, a w szczególności wodzianów, aminozwiązków i związków zespolonych. ☒

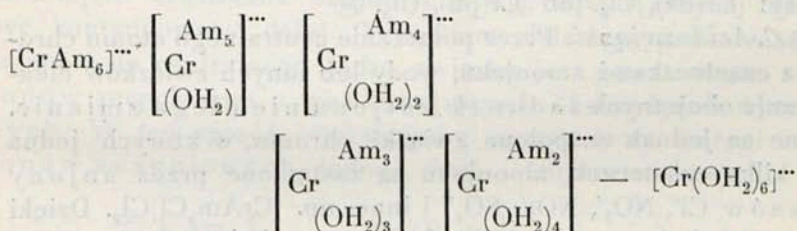
1. TEORJA WERNERA.

☒ Aby objaśnić budowę tych związków A. Werner wprowadził do chemji pojęcie »wiązań skoordynowanych«, których ilość, naogół większa od ilości zwykłych wiązań, wystarczyć ma do wyjaśnienia budowy wszystkich możliwych związków zespolonych. »Liczba koordynacyjna« Wernera wyraża więc najwyższą możliwą wartościowość danego pierwiastka. ☒

☒ A. Chromiaki. Jako przykład rozpatrzmy połączenia soli trójwartościowego chromu z amonjakiem, znane nam już z poprzedniego rozdziału. Przytoczyliśmy w nim szereg związków, zwanych »chromiakami«, w których cząsteczka zawiera — oprócz

trzech jednowartościowych rodników kwasowych (np. Cl' , NO' , NO_3' i t. p.) — kilka cząsteczek amonjaku, NH_3 na 1 atom chromu. Najwyższa ilość cząsteczek amonjaku w jednej cząsteczce chromianu wynosi sześć, np. heksaminochlorokromowy: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. W związku tym »centralny atom« chromu posiada — oprócz trzech wartościowości biegunowych — sześć wiązań skoordynowanych, nasyconych sześcioma cząsteczkami amonjaku. Podczas rozpuszczania tego związku w wodzie odszczepiają się pod wpływem dysocjacji elektrolitycznej trzy anjony chloru, — reszta zaś tworzy zespolony kation: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$. ☒

☒ *B. Akwoaminozwiązki.* Podobnie jak atomy i rodniki, połączone zapomocą wiązań biegunowych, mogą być zastępowane przez inne atomy i rodniki o jednakowej wartościowości, tak samo i cząsteczki amonjaku, połączone z atomem centralnym zapomocą wiązań skoordynowanych, mogą być zastąpione przez inne cząsteczki związków nasyconych, np. przez cząsteczki wody H_2O . Otrzymujemy wówczas uwodnione chromiaki, zwane akwoaminozwiązkami. Przez stopniowe zastępowanie 1, 2, 3 i więcej cząsteczek amonjaku cząsteczkami wody otrzymujemy następujący szereg akwoaminozwiązków chromu:

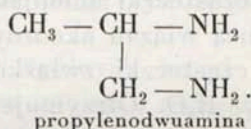
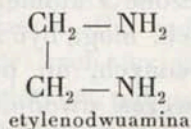


We wzorach powyższych symbol Am oznacza cząsteczkę NH_3 . Ostatni z podanych wzorów, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{+++}$ oznacza kation zwykłego wodzianu soli chromowej, np. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, o którym mówiliśmy w poprzednim rozdziale. ☒

☒ Wynika stąd, że w tym przypadku wodziany soli dają się również podciągnąć pod teorię W e r n e r a. Należy jednak nadmienić, że teoria koordynacyjna nie daje się zastosować do wszystkich wodzianów. Przyjąć raczej musimy, że w wielu połączeniach wody z solami, cząsteczki wody nie są związane z centralnym atomem soli zapomocą wiązań skoordynowanych, lecz w jakiś inny, dotąd nieznany sposób. ☒

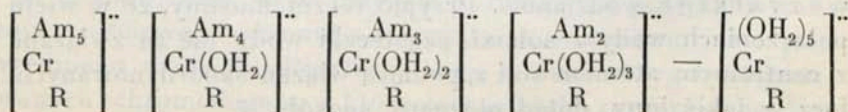
⊗ Częsteczki amonjaku w chromianach mogą być zastąpione nie tylko przez wodę, ale również przez pewne 1-wartościowe (t. j. posiadające jedno wiązanie skoordynowane) częsteczki związków azotowych, np. hydroksylaminę, $\text{NH}_2(\text{OH})$, aminy organiczne, np. $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, pirydynę, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ i inne. Częsteczki wody w tych związkach mogą być zastąpione przez częsteczki innych związków wodorotlenowych, np. alkoholi i fenoli, a nawet eterów. ⊗

⊗ Oprócz 1-wartościowych związków skoordynowanych, jak NH_3 lub H_2O — istnieją 2-wartościowe związki skoordynowane, t. j. takie, których częsteczka zastępuje w związkach zespolonych nie jedną, ale dwie częsteczki NH_3 lub H_2O . Jako przykłady przytoczymy tutaj dwuaminy etylenu i propylenu:

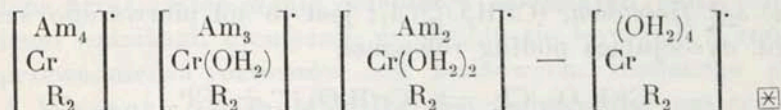


Dla skrócenia pierwszą oznaczymy symbolem en, drugą zaś pn. Związki zespolone tych dwuamin będą więc posiadały wzory: $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ lub $[\text{Cr}(\text{pn})_3]\text{Cl}_3$. ⊗

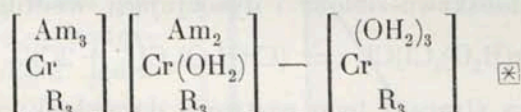
⊗ *C. Acidozwiązki.* Przez połączenie centralnego atomu chromu z częsteczkami amonjaku, wody lub innych związków elektrycznie obojętnych ładunek katjonu nie ulega zmianie. Znane są jednak zespolone związki chromu, w których jedna lub kilka częstecek amonjaku są zastąpione przez anjony kwasów Cl' , NO_3' , NO_2' , SO_4'' i inne, np. $[\text{CrAm}_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Dzięki obecności jednego lub kilku anjonów w jądrze katjonu ten ostatni musi oczywiście zmienić swój ładunek. Łatwo pojąć, że każdy jednowartościowy anjon zmniejsza dodatni ładunek katjonu o jednostkę, każdy dwuwartościowy — o dwie jednostki, trójwartościowy o trzy jednostki i t. d. W ten sposób otrzymujemy następujący szereg dwuwartościowych katjonów związków »acidoakwoaminowych« trójwartościowego chromu:



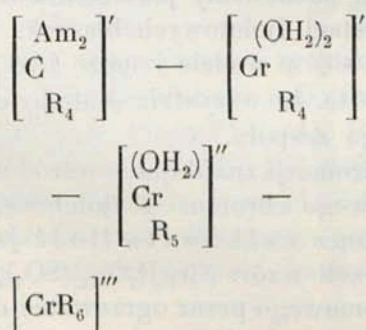
W szeregu tym symbol Am oznacza grupę NH_3 (amonjak), a R —1-wartościowy anjon kwasu. Przez podstawienie anjonu R na miejsce cząsteczki amonjaku Am otrzymujemy katjony dwuwartościowe, wymienione w powyższym szeregu. W ten sam sposób przez podstawienie drugiego anjonu R na miejsce drugiej cząsteczki NH_3 otrzymujemy szereg katjonów jednowartościowych:



\boxtimes Wreszcie przez podstawienie trzech rodników ujemnych zamiast trzech cząsteczek NH_3 otrzymujemy cząsteczkę elektrycznie obojętną. Szereg związków obojętnych, nie ulegających dysocjacji elektrolitycznej, podajemy poniżej:



\boxtimes Proces podstawiania anjonów, czyli grup ujemnych na miejsce cząsteczek obojętnych NH_3 , H_2O i innych może być kontynuowany dalej. Wynikiem dalszego podstawiania anjonów do centralnego jądra związku jest powstawanie anjonów zespolonych o wzrastających ładunkach ujemnych. W ten sposób otrzymujemy jeszcze trzy szeregi anjonów zespolonych, jedno-, dwu- i trójwartościowych:

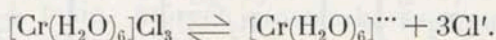


Trójwartościowy anjon z ostatniego szeregu nie zawiera już ani cząsteczek amonjaku ani cząsteczek wody. Jest więc zwykłym »anjonem kwasu zespolonego« $\text{H}_3[\text{CrR}_6]$. \boxtimes

2. WŁASNOŚCI CHEMICZNE ZWIĄZKÓW ZESPOLONYCH.

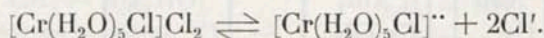
⊗ Nasuwa się pytanie: skąd wiadomo, że taka a nie inna jest budowa związków zespolonych? Na pytanie to daje odpowiedź badanie własności chemicznych związków zespolonych. Rozpatrzmy jako przykład chlorki chromowe, opisane w poprzednim rozdziale na str. 551. Poznaliśmy różne izomery tych soli, a mianowicie:

a) *sól fioletową*, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$; jest to sól pierwszego szeregu, dysocjująca podług równania:



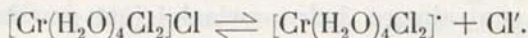
Że tak jest w istocie, dowodzi tego reakcja roztworu soli fioletowej z azotanem srebra, który strąca zeń wszystkie trzy jony chloru;

b) *sól jasnozieloną* wzoru $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, tworzącą roztwory niebieskawo-zielone i dysocjującą według równania:



Azotan srebra strąca z tego roztworu dwa jony chloru (czyli $\frac{2}{3}$ ogólnej ilości tego pierwiastka);

c) *sól ciemnozieloną 4-wodną*, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, która odszczepia podczas dysocjacji 1-wartościowy katjon zespolony:



Azotan srebra strąca w tym przypadku tylko jeden jon chloru (czyli $\frac{1}{3}$ ogólnej jego ilości). ⊗

⊗ Oprócz tych 3 soli poznaliśmy jeszcze bezwodny chlorek chromowy CrCl_3 w postaci fioletowych blaszek. Ten chlorek chromu nie rozpuszcza się w wodzie i może być uważany za nieelektrolit. Wskazuje to, że wszystkie 3 atomy chloru wchodzi w skład centralnego zespołu. ⊗

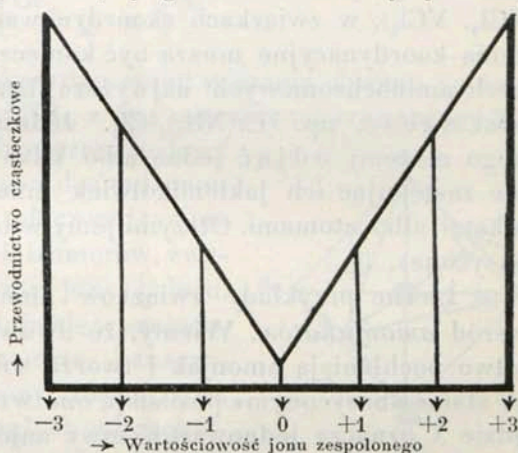
⊗ Podobne zjawiska izomerji znajdujemy wśród uwodnionych siarczanów 3-wartościowego chromu. Z fioletowego roztworu tej soli chlorek baru strąca całkowitą ilość jonów SO_4^{--} . Przypisujemy więc tej soli wzór: $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_3$. Roztwory fioletowe siarczanu chromowego przez ogrzewanie do 100° przechodzą w roztwory zielone, nie dające reakcji na jony SO_4^{--} . Przypisujemy więc zielonej soli wzór $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_3]$. ⊗

⊗ Jeszcze większą rozmaitość soli zespolonych poznaliśmy w szeregu soli aminochromowych (str. 553). Porównując wzory

tych soli ze schematami, przytoczonemi w powyższych szeregach, łatwo się przekonamy, że układają się one z łatwością w ogólny schemat, oparty na teorii związków skoordynowanych Wernera. ☒

3. WŁASNOŚCI FIZYCZNE ZWIĄZKÓW ZESPOLONYCH.

☒ Zmiana ładunków elektrycznych jonów zespolonych, wywołana przez zastępowanie cząsteczek obojętnych jądra centralnego rodnikami ujemnymi, uwydatnia się wyraźnie w zmianie przewodnictwa roztworów soli aminowych, zbadanego przez A. Wernera. Zmianę tę ilustruje poglądowo załączony rysunek, w którym zilustrowana jest zależność przewodnictwa elektrycznego soli aminowych od ilości jonów chloru, wchodzących w skład jądra centralnego. Największą ilość jonów odszczepia więc sól $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, bo aż 4 jony. W miarę zastępowania kolejnego cząsteczek NH_3 jonami Cl^- ilość jonów się zmniejsza, i przewodnictwo stale spada, jak wynika z powyższego rysunku. Najmniejsze zaś przewodnictwo wykazuje roztwór soli $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, nie ulegającej wogóle dysocjacji elektrolitycznej. Przez dalsze zastępowanie pozostałych cząsteczek NH_3 powstają anjony o coraz większym ładunku, wzrasta więc ilość jonów soli zespolonych i ich przewodnictwo. Wreszcie osiągamy najwyższe przewodnictwo, odpowiadające kwasowi chlorochromowemu: $\text{H}_3[\text{CrCl}_6]$. ☒



Rys. 155.

Zależność przewodnictwa cząsteczkowego soli zespolonych chromu od wartościowości jonów zespolonych.

☒ Inna niezawodna metoda stwierdzenia dodatniego lub ujemnego ładunku zespolonego jonu polega na badaniu kierunku wędrowania badanego pierwiastka (w danym wypadku chromu) podczas elektrolizy. Metodę tę stosowa-