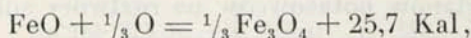
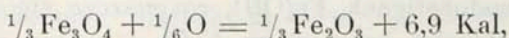


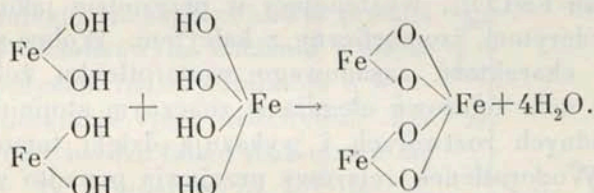
się on bardzo powoli na Fe_2O_3 . Tłumaczy się to tem, że gdy podczas utleniania FeO na Fe_3O_4 wydziela się 25,7 Kal.:



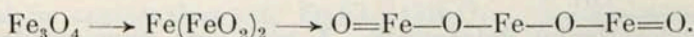
to podczas dalszego utleniania Fe_3O_4 na Fe_2O_3 wydziela się zaledwie 6,9 Kal:



czyli innemi słowy zmiana zasobu wewnętrznej energii chemicznej podczas utleniania Fe_3O_4 jest niewielka. Tlenek Fe_3O_4 jest bardzo odporny na działanie odczynników chemicznych i nawet w stężonym kwasie azotowym rozpuszcza się bardzo nieznacznie. Uważają go za sól żelazową kwasu H_4FeO_4 i przypisują mu następującą budowę:



Prawdopodobniejsze jest jednak, że jest on solą żelazową kwasu: $\text{O}=\text{Fe}-\text{OH}$, o budowie następującej:



B. Związki żelazowe. a) Ze związków żelaza 3-wartościowego najbardziej rozpowszechniony w przyrodzie jest *tlenek żelazowy*, Fe_2O_3 , występujący jako t. zw. hematyt, albo żelaziak czerwony. Laboratoryjnie otrzymuje się go z łatwością przez prażenie azotanu żelazowego, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ lub siarczanu, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Technicznie otrzymuje się go jako produkt uboczny podczas prażenia piritów w procesie fabrykacji kwasu siarkowego (caput mortuum). Po silnem wyprażeniu jest on w kwasach powoli rozpuszczalny. Ważna jest jego zdolność katalitycznego przenoszenia tlenu. Na tem polega jego zastosowanie w kontaktowym procesie fabrykacji kwasu siarkowego jako katalizatora, który zastępuje częściowo azbest platynowany. Tlenek żelazowy stanowi cenną rudę żelazną, pozatem używa się go do polerowania powierzchni metalicznych oraz jako czerwoną farbę mineralną (czerwień paryską).

b) *Wodorotlenek żelazowy*, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ otrzymuje się jako osad koloidalny przez działanie wodorotlenków potasowców, amoniaku albo węglanów potasowców na roztwory soli żelazowych. W przeciwieństwie do wodorotlenków glinu i chromu rozpuszcza się on tylko nieznacznie w nadmiarze wodorotlenków potasowców; dlatego też strąca się prawie całkowicie. Świeżo wytrącony wodorotlenek $\text{Fe}(\text{OH})_3$ rozpuszcza się w stężonych roztworach chlorku żelazowego, FeCl_3 i tworzy roztwory koloidalne (»peptyzacja«, por. t. I, str. 489). Roztwory te po dializie dają czyste koloidalne roztwory wodorotlenku żelazowego. W przeciwieństwie do wodorotlenku żelazowego, wodorotlenek żelazowy jest bardzo słabą zasadą. Przejawia się to w tem, że, podobnie do wodorotlenku glinowego oraz chromowego, nie tworzy on węglanu, podczas gdy wodorotlenek żelazawy tworzy węglan $\text{Fe}(\text{CO}_3)$, występujący w przyrodzie jako minerał, zwany syderitem, izomorficzny z kalcytem. Wobec słabo wyrażonego charakteru zasadowego wodorotlenku żelazowego, wszystkie sole żelazowe ulegają w znacznym stopniu hydrolizie w wodnych roztworach i wykazują dzięki temu kwaśny odczyn. Wodorotlenek żelazowy przejawia ponadto w słabym stopniu charakter kwasowy. Znane są sole, wodzące się od

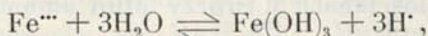
kwasu $\text{Fe} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$, będącego produktem częściowego odwodnie-

nia wodorotlenku żelazowego. Z soli tego typu, występujących w przyrodzie można wskazać minerał zwany franklinitem: $\text{Zn}(\text{FeO}_2)_2$ i analog jego magnetyt $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$ (por. str. 643).

c) *Siarczek żelazowy*, Fe_2S_3 rozpada się podczas ogrzewania na FeS i $(\text{FeS}_2)_2$, który występuje w przyrodzie pod nazwą *pirytu*. Budowa jego wyraża się prawdopodobnie wzorem: $\text{S}=\text{Fe}-\text{S}-\text{S}-\text{Fe}=\text{S}$. Piryt występuje w dwóch odmianach polimorficznych, jednej żółtej, krystalizującej w układzie regularnym (właściwy piryt), oraz w jasnożółtej, prawie białej, krystalizującej w słupach ortorombowych, zwanej markazytem. Piryt stosuje się, jako materiał wyjściowy, w fabrykacji kwasu siarkowego zarówno metodą komorową jak i kontaktową.

d) *Sole żelazowe* są w roztworach nieznacznie zdysocjowane na słabo zabarwione jony Fe^{+++} . Rozpuszczając te sole w wodzie, otrzymujemy jednak zazwyczaj roztwory dość silnie za-

barwione na kolor czerwono-brązowy. Zabarwienie to jest wywołane hydrolizą tych soli:

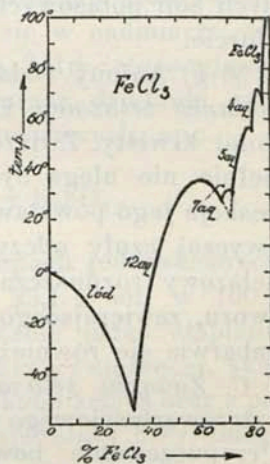


pod wpływem której powstaje wolny wodorotlenek żelazowy, tworzący zawiesinę koloidalną, zabarwioną na kolor brązowo-czerwony. Obecność silnych kwasów, np. kwasu azotowego, wywołuje cofnięcie się hydrolizy, a tem samem odbarwienie roztworu. Dodanie soli słabych kwasów, np. octanu sodowego, wywołuje natomiast wzmożoną hydrolizę (wskutek usuwania jonów wodorowych), a przez to spotęgowanie zabarwienia. Tak samo działa również ogrzanie roztworu.

e) *Chlorek żelazowy*, FeCl_3 otrzymuje się przez ogrzewanie sproszkowanego żelaza w strumieniu suchego chloru w postaci blaszek o zielonkawym odcieniu i metalicznym połysku. Łatwo sublimuje w wyższej temperaturze, jest nadzwyczaj higroskopijny i bardzo łatwo rozpuszcza się w wodzie. W temperaturze 20° 100 cz. H_2O rozpuszcza 91,8 cz. FeCl_3 . Rozpuszcza się on również w alkoholu, eterze, benzynie oraz toluenie. Z wodą tworzy szereg związków cząsteczkowych: $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, których warunki występowania zostały po raz pierwszy dokładnie zbadane doświadczalnie i wyrażone graficznie w r. 1892 przez Bakhuis-Roozebooma. Badania te posiadają historyczną doniosłość z tego względu, że były one pierwszym praktycznym zastosowaniem reguły faz Gibbsa do wyświetlenia stanów równowagi chemicznej w układach niejednorodnych.

Wodne roztwory chlorku żelazowego otrzymuje się zazwyczaj przez utlenianie chlorku żelazowego chlorem. Roztwory te ścinają białko. Na tem opiera się stosowanie ich w medycynie do tamowania krwotoków. Bezwodny chlorek żelazowy używany jest często w preparatyce organicznej jako katalizator, przyspieszający procesy chlorowania.

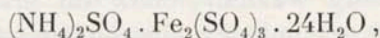
f) Na krótką wzmiankę zasługuje ponadto *siarczan żelaza*



Rys. 183.

Równowagi fazowe pomiędzy wodzianami chlorku żelazowego i jego roztworami w wodzie.

zowy $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, otrzymywany przez utlenianie roztworów siarczanu żelazawego zapomocą stężonego kwasu azotowego. Krystalizuje w ośmiościanach i tworzy alun amonowy:



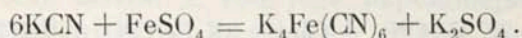
krystalizujący w pięknych ametystowych ośmiościanach. Z punktu widzenia technicznego zasługuje na uwagę alun żelazowo-rubidowy, w przeciwieństwie bowiem do alunu żelazowo-potasowego daje się on z łatwością przekrystalizować z wodnych roztworów, nie ulegając rozkładowi. Na tej własności opiera się sposób oddzielania soli rubidowych od izomorficznych soli potasowych, praktykowany na wielką skalę w Stasfurcie.

⊗ g) Anjony rodanków tworzą w zetknięciu z jonami Fe^{+++} *rodanek żelazowy*, FeCNS , zabarwiony bardzo intensywnie na kolor krwisty. Związek ten w roztworach wodnych prawie zupełnie nie ulega dysocjacji elektrolitycznej. Dzięki temu, że reakcja jego powstawania jest prawie zupełna, stanowi on nadzwyczaj czuły odczynnik na obecność jonów Fe^{+++} . Rodanek żelazowy rozpuszcza się w eterze. Podczas wstrząsania roztworu, zawierającego rodanek żelazowy, z eterem, ten ostatni zabarwia się również na kolor czerwony. ⊗

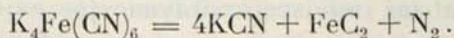
C. *Związki żelaza sześciowartościowego*. Istnienie żelaza czterowartościowego w pirycie FeS_2 jest mało prawdopodobne. Przypuszczalnie bowiem skład pirytu wyraża się wzorem podwójnym Fe_2S_4 , w którym żelazo jest trójwartościowe: $\text{S}=\text{Fe}-\text{S}-\text{S}-\text{Fe}=\text{S}$. Natomiast występuje żelazo jako pierwiastek sześciowartościowy w tak zw. *kwasie żelazowym*, H_2FeO_4 , analogu kwasu siarkowego. W stanie wolnym kwas ten nie został wydzielony, znamy jednak jego sole, które można łatwo otrzymać, działając chlorem gazowym na zawieszinę wodorotlenku żelazowego w roztworze wodorotlenku potasowego, ogrzanym do 70° . Wodny roztwór K_2FeO_4 otrzymuje się również podczas elektrolizy stężonego roztworu wodorotlenku potasowego, jeżeli anodą jest lane żelazo. W tych warunkach elektrolizowany roztwór barwi się na kolor purpurowo-czerwony. Podczas odparowywania zawarty w nim żelazian potasu wydziela się w postaci czerwono-czarnych słupów rombów, izomorficznych z K_2SO_4 , K_2CrO_4 oraz K_2MnO_4 . Sól ta ulega hydrolizie w wodnych roztworach i powoli rozkłada się na KOH , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i O_2 .

⊗ *D. Sole zespolone żelaza.* Żelazo tworzy liczne sole zespolone, w których wchodzi w skład anjonu. Znane są sole podwójne zarówno 2-wartościowego, jak i 3-wartościowego żelaza z solami potasowców np. $\text{Me}^1(\text{FeCl}_3)$, $\text{Me}^1(\text{FeCl}_4)$ i $\text{Me}_2^1(\text{FeCl}_5)$. Podwójne sole siarczanu żelazowego z siarczanami potasowców zalicza się do grupy *alunów*, np. alun żelazowo-amonowy, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ i alun żelazowo-potasowy, $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. ⊗

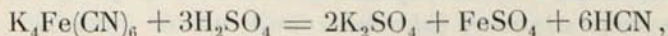
Zespolone cyjanki, mają liczne zastosowanie w praktyce laboratoryjnej oraz technicznej. Działając cyjankiem potasu na roztwory soli żelazawych oraz żelazowych otrzymuje się żółtawe osady cyjanków żelazawego, lub żelazowego, które są bardzo nietrwałe. Osady te rozpuszczają się w nadmiarze odczynnika, tworząc trwałe cyjanki zespolone. Żółty żelazocyjanek potasu $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ otrzymuje się przez działanie nadmiaru cyjanku potasu na roztwory soli żelazawych, np.:



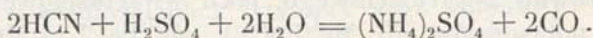
Krystalizuje on w cytrynowo-żółtych słupach jednoskośnych, łatworozpuszczalnych w wodzie (w 20° 25,1 g soli w 100 g H_2O). Dawniej otrzymywano go technicznie przez stapianie odpadków związków organicznych (np. krwi zwierzęcej, skąd nazwa niemiecka »Blutlaugensalz«) z opilkami żelaza oraz z potażem i ogrzewanie tych stopów do temperatury czerwonego żaru. Powstaje przytem cyjanek potasu oraz KFeS_2 , które w obecności wody reagują ze sobą, tworząc sól $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Obecnie do wyrobu żelazocyjanku używa się przeważnie masy, służącej do oczyszczania gazu świetlnego. Masa ta zawiera koloidalny wodorotlenek żelazawy i pochłania z gazu C_2N_2 , HCN oraz S. Żelazocyanek potasu ulega podczas prażenia rozkładowi według równania:



Na tym rozkładzie »pyrogenetycznym« polegało dawniej techniczne otrzymywanie cyjanku potasu. Rozcieńczony kwas siarkowy rozkłada żelazocyjanek potasu na siarczany potasu i żelaza oraz wolny kwas pruski:

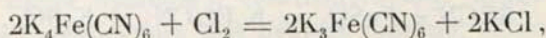


stężony zaś kwas siarkowy utlenia wydzielający się kwas pruski według równania:

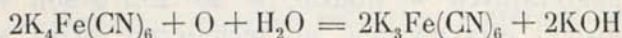


Z roztworami soli żelazowych żelazocyjanek potasu tworzy trudnorozpuszczalny żelazocyjanek żelazowy $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$. Jest to piękny barwnik błękitny, odkryty w r. 1704 przez Diesbacha, zwany *błękitem pruskim*. Jest on odporny na działanie światła (nie płowieje) i stosuje się dotychczas jako cenna farba mineralna. Błękit pruski rozpuszcza się w roztworach kwasu szczawowego. Roztwory te znane są jako atrament niebieski. Znany jest również wolny kwas żelazocyjanowodorowy, $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, tworzący bezbarwne kryształy, ulegające łatwo rozkładowi.

Przez utlenienie wodnych roztworów żelazocyjanu potasu zapomocą chloru:



lub też przez utlenianie elektrolityczne:



otrzymuje się czerwony *żelazicyjanek potasu*, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, krystalizujący w ciemno-czerwonych słupach jednoskośnych, łatwo rozpuszczalny w wodzie (w 20° 100 g H_2O rozpuszcza 30,3 g soli). Roztwory tej soli dają z nadmiarem soli żelazowych niebieski osad: $\text{Fe}_3^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ *żelazicyjanu żelazawego*, zwany błękitem Turnbulla lub błękitem paryskim i stosowany, podobnie jak błękit pruski, jako mineralna farba niebieska. Wyodrębniono również kwas żelazicyjanowodorowy, $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ w postaci białych, nietrwałych kryształów.

⊗ Zespolone cyjanki żelaza, zawierające tylko *pięć* grup cyjanowych, szóste zaś miejsce koordynacyjne zajęte przez inną grupę kwasową, znane są pod nazwą »prusydozwiązków«. Najbardziej znany jest *nitroprusydek sodu*, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, otrzymywany przez działanie kwasu azotowego na żelazocyjanek potasu. Związek ten krystalizuje w czerwonych rombikach i jest łatwo rozpuszczalny w wodzie i alkoholu. Nitroprusydek sodu barwi się na kolor fioletowy w obecności jonów S'' i SH' . Jest on więc używany jako odczynnik na te jony. ⊗

6. K O B A L T, Co.

A. Historja. Związki kobaltu znane są od najdawniejszych czasów. Starożytni Egipcjanie używali ich do barwienia szkła na kolor niebieski, a fabryki saskie wytwarzały od początku XVI-go stulecia smaltę, czyli niebieską farbę mineralną, otrzymywaną przez stapianie prażonej rudy kobaltowej z krzemionką oraz potażem. Nazwa kobaltu wywodzi się od niemieckiego słowa »Kobold«, oznaczającego »chochlika«. Przewisko to nadawano kruszcom kobaltowym z tego powodu, że otrzymywano z nich metal, który pomimo swego ponętnego wyglądu, przypominającego srebro, nie był szlachetny. Metaliczny kobalt otrzymał po raz pierwszy w r. 1733 Brandt ze Sztokholmu.

B. Występowanie. W przyrodzie kobalt występuje niemal wyłącznie pod postacią siarczków, arsenków, arsenosiarczków i antymonosiarczków, które stale towarzyszą kruszcom niklu oraz żelaza. Z rud jego najważniejsze: smaltyn CoAs_2 , krystalizujący w sześciannach układu prawidłowego i występujący w żyłach kruszczowych w Saksonji, Szwarzwaldzie i na Węgrzech. Nadto kobaltyn CoAsS , krystalizujący również w postaciach układu regularnego i tworzący wraz z pirytem, chalkopirytem i magnetytem złoża w łupkach krystalicznych. Jest to najbogatsza ruda kobaltowa, występująca w dużych ilościach w Kanadzie (Ontario).

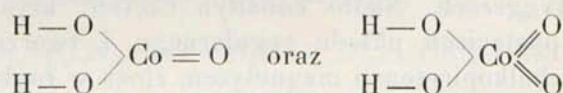
C. Otrzymywanie i zastosowanie. Metaliczny kobalt otrzymuje się przez odtlenianie tlenku kobaltu wodorem w temperaturze 200° lub węglem w temperaturze białego żaru. Metaliczny kobalt nie znalazł dotychczas szerszego zastosowania praktycznego: rudy kobaltowe przerabia się prawie wyłącznie na tlenek Co_2O_3 , używany do barwienia szkła na kolor niebieski oraz barwienia glazur i emalii.

D. Własności fizyczne. Kobalt jest metalem srebrzysto-białym o silnym połysku metalicznym. Jest on bardzo ciągliwy i daje się wyciągać w nadzwyczaj cienkie druciki. Wykazuje on własności paramagnetyczne w jeszcze silniejszym stopniu niż nikiel, traci jednak tę własność w temperaturze 1150° .

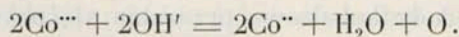
E. Zachowanie się chemiczne. Kobalt jest odporniejszy od żelaza na działanie tlenu powietrza. W zwykłej temperaturze nie rdzewieje na powietrzu. Natomiast drobno sproszkowany metodą redukcji tlenku CoO wodorem w temperaturze 250° ,

wykazuje, podobnie do innych metali, własności pyroforyczne. Dwutlenek azotu NO_2 działa nań już w zwykłej temperaturze, tworząc połączenie $\text{Co}_2(\text{NO}_2)_2$. Sproszkowany kobalt, ogrzewany z tlenkiem węgla w temperaturze 150-200° pod ciśnieniem około 100 atmosfer, tworzy krystaliczny karbonyl $\text{Co}(\text{CO})_4$, topiący się w 42-46° i ulegający rozkładowi. Rozcieńczony kwas azotowy prawie zupełnie nań nie działa, natomiast kwas solny i siarkowy działają nań, aczkolwiek powoli, stężony kwas azotowy zaś rozpuszcza go energicznie. Względem roztworów wodorotlenku potasu zachowuje się odpornie nawet w wyższej temperaturze.

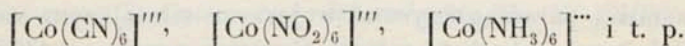
W związkach kobalt występuje jako pierwiastek 2- oraz 3-wartościowy; proste związki kobaltu trójwartościowego są jednak naogół nietrwałe. Trwałe są natomiast niektóre sole podwójne, np. aluny kobaltowe oraz sole zespolone np. kobalticyjanki $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, i bardzo liczne sole kobaltiaminowe. Ponadto wykazuje on wyższą wartościowość w dwóch kwasach: kobaltawym H_2CoO_3 oraz kobaltowym H_2CoO_4 , którym wypadałoby przypisać następującą budowę:



F. Jony Co^{2+} . Występujące w roztworach soli kobaltawych katjony dwuwartościowe Co^{2+} posiadają zabarwienie różowe, jony kobaltowe Co^{3+} natomiast są zielone. Są one jednak bardzo nietrwałe i ulegają w wodnych roztworach rozkładowi pod wpływem anjonu wody:



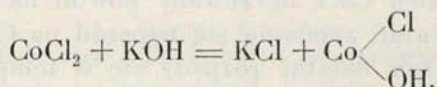
Dlatego można je otrzymać jedynie w środowisku kwaśnym. Ta nietrwałość jonów kobaltowych Co^{3+} sprawia, że zdradzają one silną tendencję tworzenia zespolonych katjonów oraz anjonów, np.:



W roztworach soli kobaltawych zachodzi ciekawe zjawisko polegające na tem, że po zadaniu ich roztworem kwasu solnego lub roztworami chlorków litu, wapnia i t. p., barwią się one na niebiesko. Zjawisko to jest prawdopodobnie wywołane

również tworzeniem się zespolonych anjonów $[\text{CoCl}_3]'$ lub $[\text{CoCl}_4]''$.

G. Związki kobaltawe. Ze związków tych najważniejszy jest *tlenek kobaltawy* CoO . Jest to szaro-zielony proszek, otrzymywany przez działanie pary wodnej na rozżarzony metal lub też przez prażenie węglanu kobaltawego CoCO_3 w atmosferze azotu. Rozpuszcza się on z łatwością w kwasach, tworząc sole kobaltawe. Wyprowadza się od niego *wodorotlenek kobaltawy* $\text{Co}(\text{OH})_2$, który otrzymuje się zazwyczaj przez działanie wodorotlenku potasu na gorące roztwory soli kobaltawych w postaci różowego osadu. Przez działanie wodorotlenku potasu na zimne roztwory soli kobaltawych otrzymuje się natomiast osady soli zasadowych, np.



a) Z soli kobaltawych zasługuje na wzmiankę: *chlerek kobaltawy* CoCl_2 , otrzymywany przez działanie chloru na sproszkowany metal, lub też przez rozpuszczanie metalicznego kobaltu w kwasie solnym. W stanie bezwodnym jest on niebieski, w stanie uwodnionym różowy.

Na tej zmianie zabarwienia polega istota t. zw. atramentu sympatycznego. Atrament ten, zawierający roztwór chlorku kobaltawego, nie pozostawia po sobie na papierze widocznych śladów. Po słabem ogrzaniu papieru, w ten sposób zapisanego, pociągnięcia pióra niebieszczeją i dają się odczytać.

Chlerek kobaltawy tworzy z wodą dwa połączenia czyli wodziany: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

b) *Siarczan kobaltawy*, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, krystalizuje w słupach jednoskośnych; otrzymuje się przez rozpuszczanie w kwasie siarkowym metalicznego kobaltu lub węglanu kobaltawego.

c) *Azotan kobaltawy*, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ również jednoskośny otrzymuje się przez rozpuszczanie węglanu kobaltawego w kwasie azotowym.

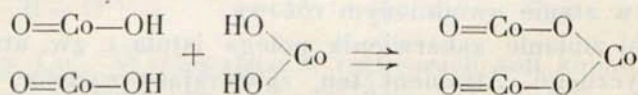
d) *Węglan kobaltawy*, CoCO_3 jest najważniejszą solą kobaltawą, służy bowiem do otrzymywania wszystkich innych soli tego metalu.

e) Wreszcie *krzemian kobaltawy*, Co_2SiO_4 jest to proszek niebieskawo-fioletowy, otrzymywany przez kilkogodzinne pra-

zenie mieszaniny tlenku kobaltowego i chlorku kobaltowego z bezpostaciową krzemionką do temperatury czerwonego żaru. Podwójne krzemiany potasowcowo-kobaltawe: $\text{Na}_2\text{CoSiO}_4$ oraz K_2CoSiO_4 stanowią barwiący składnik smalty, niebieskiej farby mineralnej, stosowanej w ceramice.

H. Związki kobaltowe. Najważniejszy z nich jest *tlenek kobaltowy* Co_2O_3 , otrzymywany przez ostrożne prażenie azotanu kobaltowego jako brązowo-czarny proszek. Przez utlenianie alkalicznych roztworów soli kobaltowych otrzymuje się uwodniony tlenek o zmiennej zawartości wody. Tlenek ten rozpuszcza się w kwasach, wydzielając wolny tlen, powstające początkowo jony Co^{III} , jako nietrwałe, przechodzą bowiem w jony Co^{II} , utleniając wodę.

Tlenek kobaltowy CoO , ogrzewany powoli na powietrzu do wyższych temperatur, zamienia się najprzód na Co_2O_3 , następnie na Co_3O_4 , a ten ostatni rozpada się w temperaturze białego żaru zpowrotem na CoO . Powstający podczas tego ogrzewania przejściowy tlenek Co_3O_4 , krystalizujący w czarnych ośmiościanach o połysku metalicznym, można rozpatrywać, podobnie do magnetytu Fe_3O_4 , jako tlenek obojętny o charakterze soli, a mianowicie jak kobaltyn kobaltawy:



Do związków kobaltowych należą bardzo liczne *sole zespolone*.

ZWIĄZKI ZESPOLONE KOBALTU.

⊗ Kobalt posiada jeszcze w wyższym stopniu, niż żelazo i nikiel zdolność tworzenia związków zespolonych. W związkach tych kobalt występuje zarówno w postaci zespolonych katjonów (w połączeniu koordynacyjnym z amonjakiem i innymi zasadami), jakoteż w postaci zespolonych anjonów (w połączeniu z anjonami kwasów), — zarówno w postaci 3-wartościowej, jakoteż 2-wartościowej. ⊗

⊗ Znane są więc *sole podwójne* chlorku kobaltowego, siarczynu kobaltowego, azotynu kobaltowego i t. p. z odpowiednimi solami potasowców, które w roztworze wodnym tworzą zespolone anjony np. CoCl_3' , CoCl_4'' i t. d. ⊗

⊗ Najbardziej znane i trwałe są *zespolone cyjanki i rodanki*

2-wartościowego kobaltu, posiadające podobny skład i własności, jak *żelazocyjanki* i *żelazorodanki*. Przez rozpuszczanie cyjanku kobaltowego w cyjanku potasu otrzymujemy po wyparowaniu roztworu fioletowe kryształy *kobaltocyjanku potasu*, $K_4[Co(CN)_6]$. W wodnym roztworze sól ta łatwo ulega utlenieniu, połączonemu często z wydzielaniem wodoru; wskutek utleniania powstaje *kobaltocyjanek*, zawierający kobalt 3-wartościowy: $K_3[Co(CN)_6]$. ☒

☒ *Kobaltorodanek amonu*, $(NH_4)_2[Co(SCN)_4] \cdot 4H_2O$ otrzymuje się przez dodanie rodanku amonu do roztworu soli kobaltowej, wstrząsanie z mieszaniną alkoholu amyłowego z eterem i wyparowanie roztworu. Wydziela się on wówczas w postaci długich błękitnych igieł dwójłomnych, rozpuszczalnych w acetonie. Reakcję tą stosuje się często do stwierdzenia obecności kobaltu. ☒

☒ Trójwartościowe sole kobaltu są zarówno w wolnym stanie, jak i w roztworach nietrwałe i dlatego mało znane. Sole *zespolone* 3-wartościowego kobaltu są natomiast bardzo trwałe i dają się przechowywać. Odróżniamy *dwojakiego* rodzaju sole zespolone kobaltu: takie, w których kobalt stanowi część zespołu *ujemnego*, t. j. anjonu, — i takie, w których kobalt stanowi część zespołu *dodatniego*, czyli katjonu. ☒

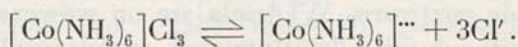
☒ Do pierwszej kategorii zaliczamy *kobaltocyjanki*, np. kobaltocyjanek potasu, $K_3[Co(CN)_6]$, posiadający skład podobny do żelazocyjanku potasu, $K_3[Fe(CN)_6]$. Związek ten powstaje z kobalto-cyjanku potasu, $K_4[Co(CN)_6]$ przez utlenienie w obecności powietrza. ☒

☒ Podobny skład posiada *kobalti-azotyn potasu*, $K_3[Co(NO)_6]$, który powstaje z soli kobaltowych przez dodanie azotynu potasu w obecności nadmiaru kwasu octowego. Sól ta jest trudno-rozpuszczalna w wodzie i dlatego wydziela się z roztworu w postaci mikroskopijnych kryształów. Powstawanie tej soli jest czułym odczynem zarówno na jony kobaltowe, jak i potasowe. ☒

☒ Sole zespolone 3-wartościowego kobaltu z amonjakiem i z organicznymi zasadami, w których kobalt wchodzi w skład zespolonego katjonu, są nader rozmaite. Przypominają one własnościami i składem zespolone sole chromu czyli chromiaki, opisane w rozdziale XIII (por. str. 573). Są one znane pod nazwą kobaltjaków i zostały ujęte przez Wernera poraz

pierwszy zapomocą zbudowanej przezeń teorii wartości koordynacyjnych. Sole te posiadają bardzo charakterystyczne jaskrawe zabarwienia, którym zawdzięczają swe nazwy. ☒

☒ Najłatwiej otrzymuje się związki *sześćo-aminowe* 3-wartościowego kobaltu, t. j. zawierające po 6 cząsteczek amonjaku w 1 cząsteczce soli zespolonej. Są one zabarwione na kolor pomarańczowy i posiadają z tego powodu nazwę »luteo-soli«. Chlorek *sześćoamino-kobaltowy*, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ otrzymuje się przez przepuszczanie powietrza w ciągu kilku godzin przez roztwór chlorku kobaltowego w amonjaku. Sól ta dysocjuje na cztery jony podług równania:



W solach zespolonych tej kategorii cząsteczki amonjaku mogą być zastąpione stopniowo zarówno: a) przez cząsteczki obo-

☒

TABLICA 111.

Klasyfikacja soli aminokobaltowych, amino-akwo-kobaltowych i amino-acido-kobaltowych.

a	b	c	d	e	f	g
1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$	$\left[\begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_5 \\ \text{Co} \\ (\text{H}_2\text{O}) \end{smallmatrix} \right]^{+++}$	$\left[\begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_4 \\ \text{Co} \\ (\text{H}_2\text{O})_2 \end{smallmatrix} \right]^{+++}$	$\left[\begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_3 \\ \text{Co} \\ (\text{H}_2\text{O})_3 \end{smallmatrix} \right]^{+++}$	—	—	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+++}$
2. $\left[\begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_5 \\ \text{Co} \\ \text{X} \end{smallmatrix} \right]^{++}$	$\left[\begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_4 \\ \text{Co}(\text{H}_2\text{O}) \\ \text{X}_2 \end{smallmatrix} \right]^{++}$	$\left[\begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_3 \\ \text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2 \\ \text{X} \end{smallmatrix} \right]^{++}$	$\left[\begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_2 \\ \text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3 \\ \text{X} \end{smallmatrix} \right]^{++}$	—	—	—
3. $\left[\begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_4 \\ \text{Co} \\ \text{X}_2 \end{smallmatrix} \right]^+$	$\left[\begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_3 \\ \text{Co}(\text{H}_2\text{O}) \\ \text{X}_2 \end{smallmatrix} \right]^+$	$\left[\begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_2 \\ \text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2 \\ \text{X}_2 \end{smallmatrix} \right]^+$	—	—	—	—
4. $\left[\begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_3 \\ \text{Co} \\ \text{X}_3 \end{smallmatrix} \right]$	—	—	—	—	—	—
5. $\left[\begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_2 \\ \text{Co} \\ \text{X}_4 \end{smallmatrix} \right]'$	—	—	—	—	—	—
6. —	$\left[\begin{smallmatrix} (\text{H}_2\text{O}) \\ \text{Co} \\ \text{X}_5 \end{smallmatrix} \right]''$	—	—	—	—	—
7. $[\text{CoX}_6]'''$	—	—	—	—	—	—

W powyższej tablicy X oznacza jednowartościowy anjon (np. NO_2 , OH , Cl i t. p.). ☒

jętne, np. H_2O , albo b) przez anjony kwasów, np. NO_2' , Cl' , CN' i t. p. W tym ostatnim przypadku podstawienie ka ż d e g o jednowartościowego anjonu na miejsce cząsteczki NH_3 zmniejsza ładunek katjonu o jedność. Przez stopniowe podstawianie cząsteczek wody lub rodników kwasowych otrzymujemy więc szereg kobaltjaków o różnych ładunkach katjonu, które przytaczamy w poniższej tablicy, opartej na tych samych zasadach, co tablica chromiaków, podana na str. 576 i 577. ☒

☒ Kobaltjaki wykazują, podobnie do chromiaków dużo izomerów. Izomerja *optyczna* związków nieorganicznych była zresztą odkryta przez Wernera na przykładzie kobaltjaków. ☒

7. N I K I E L, Ni.

A. Historja. Nikiel znany był od najdawniejszych czasów w Chinach, gdzie używano go do wyrobu stopu, zwanego »pock-fang«, podobnego do srebra, składającego się z niklu, miedzi i cynku. W Europie został on odkryty poraz pierwszy przez Cransteda w r. 1751 w nikielinie i uznany za nowy pierwiastek. Metalurgia niklu, rozpoczęta w r. 1824, rozwinęła się na większą skalę dopiero pod koniec XIX w. z chwilą odkrycia obfitszych złożów rudy niklowej w Nowej Kaledonji.

B. Występowanie. W stanie rodzimym nikiel występuje tylko w meteorytach, które zawierają od 2 do 8 % Ni. Ze związków niklu występują w przyrodzie przeważnie połączenia ze srebrem, arsenem i antymonem. Ważniejsze z tych minerałów: mileryt NiS , występujący w kryształach nitkowatych, chloantyt $NiAs_2$, nikielin $NiAs$, będący jedną z ważniejszych rud niklowych, gerdorfit $NiAsS$, wreszcie ulmanit $NiSbS$. Rudy te występują w Europie w górach Kruszcowych, w Styrii, Saksonji, Harcu oraz w Szwecji, a pozatem w Kanadzie. Pod względem technicznym najważniejszą rudą niklową jest garnieryt, podwójny krzemian niklu i magnezu: $2NiO \cdot 2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot 6H_2O$, występujący w większych ilościach w Nowej Kaledonji oraz w Oregonie. Doniosłe znaczenie posiadają również kanadyjskie złoża piryty magnetycznego, zawierające domieszkę siarczku niklu.

C. Otrzymywanie i zastosowania. W laboratorium nikiel metaliczny otrzymuje się zazwyczaj przez redukcję tlenku NiO wodorem w wyższej temperaturze, lub też przez redukcję