

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 Cranstedta 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

tlenku niklu węglem. Technicznie czysty nikiel otrzymuje się przeważnie z garnierytu, przez stapianie tej rudy z mieszaniną gipsu z węglem, dzięki czemu powstaje łatwotopliwy siarczek NiS , zanieczyszczony siarczkiem żelaza FeS . Wytopioną masę praży się następnie z dodatkiem krzemionki, w celu usunięcia żelaza pod postacią krzemianu. Otrzymany tlenek NiO redukuje się węglem, a wytopiony metal poddaje się rafinowaniu w konwertorach Bessemera.

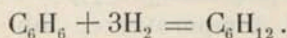
⊗ Chemicznie czysty nikiel otrzymuje się z czterokarbonylniku niklu Ni(CO)_4 przez rozkład w temperaturze 150° . ⊗

Nikiel metaliczny stosowano przez pewien czas na większą skalę do wyrobu naczyń kuchennych, ze względu na ich trwałość oraz odporność na działanie czynników chemicznych. Okazało się jednak, że nikiel jest nadgryzany przez potrawy, zwłaszcza silnie solone, ponieważ zaś sole niklu są trujące, zaniechano stosowania niklu do wyrobu naczyń kuchennych. Natomiast tygle i parownice niklowe są często używane w pracowniach chemicznych. Poza tem nikiel stosuje się do galwanicznego pokrywania wyrobów żelaznych, miedzianych i mosiężnych oraz różnych stopów metalicznych. Np. stop monetarny, używany do wyrobu zdawkowej monety niklowej, składa się z 75% Cu oraz 25% Ni ; w skład nowego srebra i alpaki wchodzi Cu , Ni i Zn w stosunku 5 części Cu na 2 cz. Ni i 2 cz. Zn . — Wreszcie duże ilości niklu zużywane są do fabrykacji stali niklowej (zawierającej od 2 do 8% Ni), stosowanej do wyrobu płyt pancernych, ze względu na jej wielką ciągliwość. Stal niklowa, zawierająca 36% Ni , zwana inwarem, wykazuje bardzo mały współczynnik rozszerzalności termicznej (poniżej 0,000002) i używana jest do wyrobu precyzyjnych aparatów pomiarowych geodezyjnych, chronometrów i t. p.

Światowa produkcja niklu w tonnach.

1901 — 8 900,	1910 — 19 400,	1913 — 30 600,	1916 — 38 500
1919 — 17 500,	1922 — 11 500,	1925 — 42 700,	1928 — 52 300

Drobnosproszkowany nikiel (otrzymywany przez redukcję tlenku niklu wodorem) przyspiesza katalitycznie proces redukcji wodorem, zwłaszcza procesy hydrogenizacji związków aromatycznych, np. proces hydrogenizacji benzenu:



Katalityczne jego działanie polega najprawdopodobniej na tem, że wodór, rozpuszczając się w niklu metalicznym, przechodzi w stan atomowy, znacznie czynniejszy pod względem chemicznym od stanu cząsteczkowego. Dwaj francuscy chemicy Sabatier i Senderens oparli na tej własności niklu metodę hydrogenizacji związków organicznych, stosowaną na wielką skalę w technice w celu »zestalania« olejów roślinnych, czyli zamiany ich na tłuszcze stałe, używane do wyrobu mydeł, jako masło roślinne i t. d.

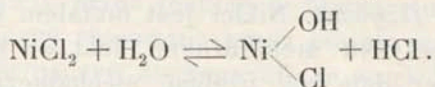
D. Własności fizyczne. Nikiel jest metalem srebrzysto-białym o silnym połysku metalicznym. Jest on bardzo wytrzymały i ciągliwy; daje się urabiać mechanicznie na bardzo cienkie blaszki i druciki. Podobnie do żelaza i kobaltu jest on magnetyczny, jednak w temperaturze $360,8^{\circ}$ przechodzi w odmianę alotropową, niemagnetyczną. Topi się w 1435° ; $d_4^{15} = 8,82 - 8,23$, twardość $= 3,8$.

E. Zachowanie chemiczne. W zwykłej temperaturze nikiel jest odporny na działanie zarówno suchego jak i wilgotnego tlenu powietrza. Dopiero w temperaturze czerwonego żaru łączy się z tlenem, pokrywając się cienką warstwą tlenku. Nikiel drobno sproszkowany, otrzymany przez redukcję tlenku niklu wodorem, posiada własności pyroforyczne. Tlenek węgla działa na sproszkowany nikiel w temperaturze 30 do 60° , tworząc łatwopalny czterokarbonyłek $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Jest to ciecz ruchliwa, bezbarwna, wrząca w 43° i szybko rozkładająca się w 155° . Na tem zachowaniu się niklu metalicznego względem tlenku węgla oparł przemysłowiec angielski Ludwik Mond sposób technicznego otrzymywania chemicznie czystego niklu z metalu surowego, — sposób stosowany na wielką skalę w Anglii i Kanadzie.

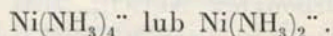
Względem kwasów mineralnych, zwłaszcza solnego i siarkowego, nikiel zachowuje się dość odpornie; rozcieńczony kwas azotowy rozpuszcza go natomiast dość szybko, a stężony czyni go biernym. Na działanie zasad (KOH , NaOH), nawet wrzących, jest on znacznie odporniejszy od żelaza i dlatego bywa używany do wyrobu różnych aparatów chemicznych. Pewne stopy niklu z chromem i kobaltem są odporne na działanie kwasów tlenowych (H_2SO_4 , HNO_3 i t. p.) i ze względu na to oddają duże usługi przemysłowi chemicznemu.

Nikiel występuje w związkach niemal wyłącznie jako pier-

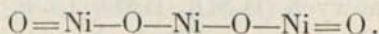
wiastek dwuwartościowy. Ze związków trójwartościowego niklu znany jest tylko trójtlenek Ni_2O_3 , którego sole nie zostały dotychczas otrzymane. W wodnych roztworach soli niklu występują przeto jedynie zielone jony niklawe Ni^{2+} . Czerwone zabarwienie, występujące w roztworach soli niklu podczas ich utleniania ozonem lub KMnO_4 , przypisują powstawaniu koloidalnego nadtlenu NiO_2 . Sole niklu są w wodnych roztworach słabo zhydrolizowane. Chlorek niklu, NiCl_2 ulega np. częściowej hydrolizie na chlorek zasadowy:



F. Związki niklu. Z połączeń tlenowych niklu najważniejszy jest *tlenek niklu*, NiO , otrzymywany w czystym stanie przez prażenie wodorotlenku, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ lub węglanu, NiCO_3 bez dostępu powietrza, jako zielonkawo-szary proszek, rozpuszczalny w kwasach. Wywodzący się z niego *wodorotlenek niklawy*, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, otrzymuje się zazwyczaj przez strącanie wodnych roztworów soli niklawych zapomocą wodorotlenku potasowego lub sodowego, jako galaretowaty jasno-zielony osad, rozpuszczalny w roztworach amonjaku. Otrzymane w ten sposób roztwory posiadają niebieskie zabarwienie pod wpływem powstawania zespolonych katjonów:



Oprócz tlenku NiO znany jest jeszcze *trójtlenek niklu* Ni_2O_3 , otrzymywany przez ostrożne ogrzewanie azotanu $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ w postaci czerwonego proszku, który podczas silniejszego ogrzewania zamienia się na tlenek NiO . Trójtlenek niklu rozpuszcza się w kwasie solnym, wydzielając wolny chlor, w kwasach tlenowych zaś, np. azotowym i siarkowym, rozpuszcza się, wydzielając wolny tlen. Znany jest również pośredni tlenek, Ni_3O_4 , odpowiednik magnetytu, otrzymywany przez ogrzewanie chlorku NiCl_2 w strumieniu tlenu w temperaturze 350 do 400°. Jest to proszek szarawo-czarny, rozpuszczający się w kwasie solnym z wydzielaniem wolnego chloru. Przypuszczalnie jest to tlenek obojętny o charakterze soli i budowie:



Wreszcie otrzymano i *nadtlenek niklu*, NiO_2 , czyli $\text{Ni} \begin{array}{l} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$

występujący w dwóch odmianach polimorficznych. Odmianę czarną otrzymuje się przez utlenianie roztworów soli niklu, zadanych nadmiarem węglanu potasu, zapomocą podbrominów w temperaturze 0° . Odmiana zielona powstaje przez działanie dwutlenku wodoru na wodorotlenek niklu $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Skład jej wyraża się wzorem $\text{NiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Czarny nadtlenek gra rolę anody w edissonowskich akumulatorach niklowych (str. 415).

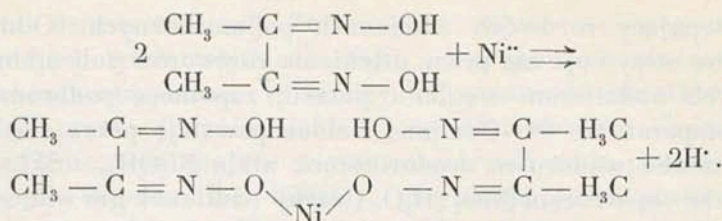
G. *Sole niklu: chlorek* NiCl_2 , *bromek* NiBr_2 oraz *jodek* NiI_2 otrzymują się przez działanie chlorowców na sproszkowany nikiel. Są to związki krystaliczne, krystalizujące z wody w postaci wodzianów. Zpośród soli kwasów tlenowych zasługuje na wzmiankę *siarczan*, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, izomorficzny z siarczanem żelazawym, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, występujący w szmaragdowo-zielonych kryształach rombowych. Podwójny siarczan, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — używa się w galwanoplastyce. — Pozatem nikiel wykazuje w bardzo słabym stopniu tendencję tworzenia soli zespolonych, pochodnych niklu dwuwartościowego Ni^{2+} , które jednak — w przeciwieństwie do soli zespolonych kobaltu — są bardzo nietrwałe.

⊗ H. *Sole zespolone niklu*. Przez bezpośrednie dodanie amonjaku do roztworu chlorku niklawego powstaje *sześcioamino-chlorek niklawy*, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$. Podczas przepuszczania gazowego amonjaku nad bezwodnym siarczanem niklawym powstaje *sześcioamino-siarczan niklawy*, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ w postaci krystalicznego proszku, słabo zabarwionego na kolor fioletkowy. Z roztworów soli niklawych w stężonym roztworze amonjaku krystalizują natomiast akwo-aminosole, np. siarczan, $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, azotan, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — w dużych błękitnych kryształach. ⊗

⊗ Aminosole niklu tworzą w wodnych roztworach zespolone kationy, np.: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, względnie $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. ⊗

⊗ 3-wartościowe związki niklu nie są znane ani w postaci soli prostych, ani w postaci soli zespolonych. ⊗

⊗ Jedna z zespolonych soli niklu posiada zastosowanie w chemii analitycznej, jako nader czuły odczynnik na jony niklu w roztworze. Jest to nierozpuszczalna w wodzie, zabarwiona na różowo *zespolona sól niklu z dwumetylo-glioksymem*. Sól ta wydziela się w krystalicznej postaci przez dodanie α -dwumetylo-glioksymu do roztworów, zawierających sole niklu w obecności amonjaku, i znana jest pod nazwą soli Czuga jewa:



Ponieważ wydzielający się osad posiada bardzo duży ciężar cząsteczkowy, nadaje się do wagowego oznaczenia niklu i używany jest również w mikroanalizie. ☒

XVI. PLATYNOWCE.

1. CHARAKTER OGÓLNY.

Do platynowców zaliczamy sześć pierwiastków, należących do ósmej grupy układu perjodycznego. Jeśli uszeregujemy je według wzrastających ciężarów atomowych, rozpadną się one na dwie niejako podgrupy. Do pierwszej zaliczymy pierwiastki, których ciężary właściwe wahają się w granicach od 11,5-12,3, a mianowicie ruten Ru, rod Rh i pallad Pd, do drugiej pierwiastki o ciężarach właściwych w granicach od 21,5 do 22,5, a mianowicie osm Os, iryd Ir i platynę Pt. Wszystkie te pierwiastki są koloru jasnego, są miękkie, kowalne i niemagnetyczne.

TABLICA 112.

☒

Własności fizyczne palladowców.

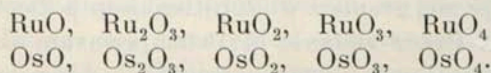
	Ru	Rh	Pd
Ciężar atomowy	101,7	102,9	106,7
Gęstość	12,28	12,3	11,5
Objętość atomowa	8,28	8,32	9,28
Temperatura topnienia	1950°	1970°	1550°
Ciepło właściwe kal/gr. (20°-100°) .	0,061	0,058	0,057
Ciepło topnienia kal/gr.	—	—	36,3
Przewodnictwo elektr. ohm ⁻¹ cm ⁻¹ 10 ⁻⁴	6,9	16,6	9,3 ☒

TABLICA 113.

⊗ Własności fizyczne platynowców.

	Os	Ir	Pt
CieŜar atomowy	190,9	193,1	195,2
Gęstość	22,48	22,4	21,4
Objętość atomowa	8,49	8,62	9,12
Temperatura topnienia	2500°	2350°	1764°
Temperatura wrzenia	—	—	ok. 3800°
Ciepło właściwe kal/gr. (20°-100°) .	0,031	0,032	0,031
Ciepło topnienia	—	—	27,2
Ciepło parowania kal/gr.	—	—	156
Przewodnictwo elektryczne (0°)			
ohm ⁻¹ cm ⁻¹ 10 ⁻⁴ . .	10,5	18,9	9,1 ⊗

Platynowce wykazują pewne podobieństwo do Źelazowców, np. w tem, Źe nie tworzą z rtęcią amalgamatów. Pod względem własności chemicznych dają się tu zauwaŹyć trzy pary podobnych pierwiastków: ruten zachowuje się pod względem chemicznym podobnie do osmu, rod do irydu, a platyna do palladu. Ruten i osm, zachowujące się pod wieloma względami podobnie do siebie, są nadto podobne do Źelaza, co wynika poczęści z ich stanowiska w układzie perjodycznym. Posiadają one charakter metaliczny, najwyższa ich wartoŹciowość wynosi 8. Są one z wszystkich platynowców najtrudniej topliwe, podobnie jak Źelazo jest najtrudniej topliwe z Źelazowców. Podobnie jak Źelazo, łączą się one łatwo z tlenem, podczas gdy pozostałe platynowce są bardziej odporne na działanie tlenu. Część tlenków tych pierwiastków posiada ten sam skład atomowy, co tlenki Źelaza np.



Tlenki typu MeO, Me₂O₃ i MeO₂ mają charakter obojętny i nie tworzą soli. Tlenki MeO₃ są nietrwałe w stanie wolnym, podobnie jak FeO₃, trwałe są natomiast ich sole: ruteniany (np. K₂RuO₄) i osmiany (K₂OsO₄), dające się przyrównać do Źelazianów, manganianów, chromianów i siarczanów. Czterotlenki MeO₄ nie łączą się z zasadami, ani z kwasami i nie tworzą soli.

Ruten i osm rozpuszczają się wyłącznie w wodzie królewskiej. Chlor działa na nie, jeśli są sproszkowane, dając chlorki, które z chlorkami potasowców tworzą sole zespolone.

Rod i iryd nie rozpuszczają się nawet w wodzie królewskiej. Tworzą one tlenki RhO , Rh_2O_3 , RhO_2 , IrO , Ir_2O_3 , IrO_2 , z których tylko półtoratlenki typu Me_2O_3 posiadają charakter zasadowy i tworzą sole, inne natomiast są obojętne. Z chlorków znane są RhCl_3 , IrCl_2 , IrCl_3 , IrCl_4 ; wszystkie one tworzą sole zespolone. Najwyższa ich wartościowość wynosi 8.

Pallad i platyna posiadają charakter bardziej metaliczny od poprzednich. Związki ich odpowiadają typom MeX_2 i MeX_4 , pozatem pallad tworzy podtlenek Pd_2O , podobny do Ag_2O . Tlenki MeO posiadają własności zasadowe. Metale te występują głównie jako czterowartościowe. Tworzą one z wodorem stałe roztwory. Pallad jest jedynym metalem tej grupy, który rozpuszcza się w kwasie azotowym.

2. R U T E N, Ru.

A. Występowanie i odkrycie. Ruten występuje w rudach platynowych, towarzysząc stale irydo-osmowi w ilościach, dochodzących do 5%, a nadto w minerale laurycie, zawierającym siarczki rutenu i osmu i występującym na wyspie Borneo i w Oregon. Ruten został odkryty w roku 1845 przez Clausa z Kazania.

B. Otrzymywanie. Ruten otrzymuje się zwykle z irydo-osmu. W tym celu ogrzewa się irydo-osm z solą kuchenną w strumieniu chloru, potem ługuje się go wodą, zadaje czerwono-brązowy roztwór kilkoma kroplami amonjaku i ogrzewa. Podczas ogrzewania wydzielają się z roztworu wodorotlenki rutenu i osmu. Następnie zadaje się roztwór kwasem azotowym i oddestylowuje osm w postaci czterotlenku, pozostałość zaś odparowuje się, stapia z wodorotlenkiem potasu w srebrnym tyglu i ługuje. Przez zadanie roztworu kwasem azotowym wytrąca się wodorotlenek rutenu $\text{Ru}(\text{OH})_3$, który redukuje się następnie do metalu przez prażenie w strumieniu wodoru. Ruten można również otrzymać z irydo-osmu inną metodą: sproszkowany irydo-osm dodaje się do stopionej mieszaniny wodorotlenku z nadtlakiem sodu; powstają wówczas sole typu Na_2MeO_4 . Sole te poddaje się sublimacji w strumieniu chloru, przyczem osm i ruten oddestylowują się pod postacią

lotnych czterotlenków. Przesublimowane tlenki ogrzewa się ponownie do temperatury niższej, aby tylko czterotlenek osmu wysublimował, pozostały zaś czterotlenek rutenu rozpuszcza się w kwasie solnym. Z roztworu wytrąca się wodorotlenek rutenu zapomocą magnezji a następnie praży w strumieniu wodoru. Z resztek platynowych ruten otrzymuje się zwykle przez stopienie ich z podwójną ilością saletry i ogrzanie do jasnego żaru; następnie ługuje się wodą utworzony rutenian i zadaje roztwór kwasem azotowym, wytrącając czarny tlenek rutenu. Ten ostatni rozpuszcza się w kwasie solnym, i przez zadanie roztworu chlorkiem potasu wytrąca się chlororutenian potasu, K_2RuCl_6 .

C. Własności fizyczne i chemiczne. Ruten jest to metal barwy szarej, bardzo twardy, o budowie krystalicznej, dlatego też kruchy na zimno. Jego temperatura topnienia wynosi około 1950° , a gęstość 12,28. W stanie ścisłym ruten jest bardzo odporny na działanie czynników chemicznych: nawet woda królewska słabo nań działa. Działanie jej, podobnie jak na złoto, wzrasta, jeżeli metal zadać naprzód odpowiednią ilością kwasu solnego a następnie azotowego. Jeżeli natomiast podzielać nań naprzód kwasem azotowym, wówczas metal staje się pasywnym. Wodorotlenki, tlenki, nadtlenki i azotany potasowców i wapniowców, działają nań tylko powierzchownie. W stanie sproszkowanym ruten reaguje z chlorem, siarką a nawet tlenem. Podczas stapiania rutenu z wodorotlenkiem potasu i saletrą rozpuszcza się on i zabarwia stop na zielono. Po dodaniu do stopu wody tworzy się roztwór, zabarwiony na kolor pomarańczowo-żółty, z którego podczas wyparowywania wydziela się rutenian potasowy, $K_2RuO_4 \cdot H_2O$. Roztwór ten barwi skórę na czarno pod wpływem wydzielania się tlenku na powierzchni skóry. Ruten pali się w utleniającym płomieniu dmuchawki tleno-wodorowej kopcącym płomieniem, wyrzucając jednocześnie iskry. Przez rozpuszczenie stopów rutenu z cynkiem w kwasie solnym uzyskuje się ruten pod postacią proszku o własnościach wybuchowych, których przyczyny dotychczas nie wyjaśniono. Ruten tworzy następujące tlenki, RuO_2 , RuO_4 oraz kwasy H_2RuO_4 i $HRuO_4$; występuje on w związkach jako pierwiastek 2-, 3-, 4-, 6-, 7- i 8-wartościowy. Charakter metaloidowy rutenu przejawia się w zdolności do tworzenia kwasów. Ciężary cząsteczkowe wyżej wymienionych tlenków rutenu nie są znane.

Ze względu na rzadkość ruten nie znalazł dotychczas zastosowań praktycznych.

D. Tlenki rutenu. Istnienie tlenku RuO i trójtlenku rutenu Ru_2O_3 nie zostało dotychczas stwierdzone. Wodorotlenek rutenu, $\text{Ru}(\text{OH})_3$ otrzymuje się przez zadanie roztworów trójtlenku rutenu roztworem wodorotlenku sodowego. Dwutlenek rutenu RuO_2 powstaje podczas ogrzewania metalu w strumieniu tlenu pod postacią indygowo-niebieskiego proszku o metalicznym połysku, nierozpuszczalnego w kwasach. Można go otrzymać również przez prażenie siarczanu rutenu $\text{Ru}(\text{SO}_4)_2$. Zadając roztwór siarczanu rutenu wodorotlenkiem potasowym, otrzymuje się galaretowaty wodorotlenek rutenu o wzorze $\text{Ru}(\text{OH})_4$. Trójtlenek RuO_3 oraz siedmiotlenek rutenu Ru_7O_{17} nie są znane w stanie wolnym. *Ruteniany* o ogólnym wzorze $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{RuO}_4$ otrzymuje się przez stapianie sproszkowanego rutenu z mieszaniną wodorotlenku sodu z nadtlakiem sodu lub saletrą. Są to sole krystaliczne, ciemno-czerwone, barwą przypominające nadmanganiany. Nadruteniany o ogólnym wzorze $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{RuO}_4$ otrzymuje się przez utlenianie roztworów rutenianów zapomocą chloru; utlenianiu towarzyszy zmiana zabarwienia na zielone. Można je również otrzymać przez rozpuszczenie czterotlenku rutenu w zasadach. *Czterotlenek rutenu*, RuO_4 sublimuje z roztworów rutenianów w silnym strumieniu chloru w postaci żółto-żółtych, błyszczących kryształów układu rombowego. Topi się w temperaturze $25,5^\circ$, wrze w 106° , ale już w temperaturze 15° ulatnia się w sposób dostrzegalny. Para jego posiada zapach podobny do ozonu i czerni substancje organiczne, podobnie jak czterotlenek osmu; działa ona drażniąco na błonę śluzową gardła. Rozkłada się podług równania: $\text{RuO}_4 = \text{RuO}_2 + \text{O}_2$, niekiedy w sposób wybuchowy. Kwas solny redukuje czterotlenek rutenu oraz roztwory rutenianów do trójtlenku rutenu. Czterotlenek rutenu jest trudno-rozpuszczalny w wodzie, nie tworzy jednak z wodą kwasu; podczas ogrzewania z wodorotlenkiem potasowym daje nadrutenian, który redukuje się później na rutenian, wydzielając jednocześnie tlen.

E. Związki z chlorowcami. Ruten tworzy z chlorem dwu-, trój- i czterochlorek. *Dwuchlorek rutenu*, RuCl_2 otrzymuje się przez działanie chloru na rozdrobniony ruten; jest to czarny krystaliczny proszek. *Trójtlenek rutenu*, RuCl_3 otrzymuje się

przez działanie kwasu solnego na dwutlenek rutenu, wodorotlenek $\text{Ru}(\text{OH})_3$, czterotlenek rutenu lub na roztwory rutenianów. Jest on zabarwiony na kolor pomarańczowo-żółty, z wodą zaś daje ciemno-brązowe roztwory. Z roztworami chlorków potasowców trójdłoków rutenu tworzy sole zespolone typów $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{RuCl}_5$ i $\text{Me}_3^{\text{I}}\text{RuCl}_6$. Pomarańczowo-żółte roztwory zespolonej soli potasowej $\text{K}_2\text{RuCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ rozkładają się łatwo podczas ogrzewania, stają się nieprzezroczyste, czarne i wydzielają czarny osad. Nawet bardzo rozcieńczone roztwory tej soli czernieją podczas ogrzewania. Zachowanie się to może więc służyć jako czuła reakcja na ruten. *Czterochlorek rutenu*, RuCl_4 otrzymuje się przez działanie kwasu solnego na wodorotlenek rutenu $\text{Ru}(\text{OH})_4$ w postaci żółto-brązowej soli. Sól ta jest nietrwała, wydziela łatwo chlor i zamienia się na trójdłok rutenu, RuCl_3 .

3. R O D, Rh.

A. *Występowanie i odkrycie*. Rod towarzyszy stale irydosmowi w ilościach, dochodzących do 4,5%, a także innym platynowcom. Pozatem występuje w małych ilościach ze złotem w Meksyku. Został odkryty wraz z palladem w roku 1803 przez Wollastona. Nazwę zawdzięcza czerwonej barwie swych soli (ροδινος = różowo-czerwony).

B. *Otrzymywanie*. Rod otrzymuje się z resztek platynowych metodą Wöhlera. Resztki platynowe miesza się naprzód z solą i ogrzewa w strumieniu chloru. Po ochłodzeniu ługuje się stop roztworem chlorku amonu; iryd wytrąca się pod postacią chlorirydanu amonu, $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$, z przesączu zaś otrzymuje się po odparowaniu chlororodynu amonu, $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$, który rozkłada się podczas prażenia, wydzielając metaliczny rod.

C. *Własności fizyczne i chemiczne*. Rod jest to błyszczący, srebrzysto-biały metal, łatwo kowalny i ciągliwy. Jego temperatura topnienia wynosi około 1970° , ciężar właściwy $= 12,3$. W stanie zbitym jest on bardzo odporny na działanie czynników chemicznych; woda królewska nie działa ani na rod, ani na stop 70% platyny i 30% rod. W stanie rozdrobnionym natomiast rod rozpuszcza się nawet w stężonym kwasie siarkowym. W wysokiej temperaturze rod łączy się z siarką, w 600° zaś pokrywa się cienką warstewką tlenku.

Stopiony kwaśny siarczan potasu działa na rod, tworząc podwójny siarczan. W wyższej temperaturze chlor działa na mieszaninę rodu z solą kuchenną, tworząc podwójne chlorki. Rod występuje w związkach jako pierwiastek dwu-, trój- i czterowartościowy i wykazuje w nich pewne podobieństwo do kobaltu. Czerń i gąbka rodowa wykazują własności katalityczne. Czerń rodowa, otrzymana przez rozpuszczenie stopów rodu z cynkiem lub ołowiem w kwasie solnym lub azotowym, jest wybuchowa, co tłumaczy się zawartością wodoru lub tlenu azotu.

D. Zastosowania. Rod jest metalem zbyt kosztownym, by mógł znaleźć szersze zastosowania praktyczne. W postaci stopu z platyną (90% Pt i 10% Rh) używa się go do wyrobu pirometrów (termoogniw) Le Chateliera. Małe ilości rodu stosuje się w mieszaninie ze złotem, bizmutem i antymonem do złocenia porcelany.

E. Związki tlenowe. *Tlenek rodu*, RhO otrzymuje się w postaci czarnego proszku. *Trójtlenek rodu*, Rh_2O_3 krystalizuje w postaci włókien o metalicznym połysku. *Wodorotlenek rodu*, $Rh(OH)_3$ otrzymuje się przez strącenie z roztworów soli rodu za pomocą wodorotlenku sodu lub potasu, w postaci brązowo-czarnego proszku, łatworozpuszczalnego w kwasach. *Dwutlenek rodu*, RhO_2 jest to proszek koloru kawowego, nierozpuszczalny w kwasach. Istnienie wyższych tlenków, np. trójtlenku, RhO_3 (bezwodnika kwasu rodowego H_2RhO_4) jest wątpliwe.

F. Połączenia z chlorowcami. Istnienie *dwuchlorku rodu*, $RhCl_2$ jest niepewne. *Trójdchlorek rodu*, $RhCl_3$ otrzymuje się przez ogrzewanie czerni rodowej w strumieniu chloru, jako bezwodną brunatno-czerwoną masę krystaliczną. Bezwodny trójtlenek rodu jest nierozpuszczalny w wodzie, kwasie solnym i wodzie królewskiej; wodzian trójdchorku rodu, $RhCl_3 \cdot 4H_2O$, który można otrzymać przez rozpuszczenie wodorotlenku w kwasie solnym, rozpuszcza się natomiast łatwo w wodzie i alkoholu. Gdy roztwór trójdchorku rodu zadać nadmiarem wodorotlenku potasu, zabarwia się on stopniowo na żółto. Jednak nawet po ogrzaniu nie wytrąca się z niego osad; dopiero po wkropleniu alkoholu wytrąca się czarny osad rodu. Inne platynowce wytrącają się w tych warunkach dopiero podczas ogrzania roztworu. Kwas mrówkowy wytrąca również na

gorąco czerń rodową, która działa katalitycznie na rozkład kwasu mrówkowego na dwutlenek węgla i wodór. Z soli zespolonych trójskloru rodę zasługuje na uwagę ciemno-czerwona sól: $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Azotan rodę, $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jest barwy żółtawo-czerwonej, a *siarczan rodę*, $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — cytrynowo-żółtej.

4. PALLAD, Pd.

A. Występowanie i odkrycie. Pallad występuje w przyrodzie zazwyczaj w rudach platynowych w ilościach, dochodzących do 2%, pozatem występuje w stopie ze złotem w Brazylii, a nadto wraz ze złotem i selenem w Tilkerode w górach Harcu. Srebro, otrzymane metodą odciażania, zawiera również małe ilości Pd. Pallad został odkryty razem z rodem przez Wollastona w roku 1802.

B. Otrzymywanie. Pallad gromadzi się zazwyczaj w ługach pokrystalicznych, pochodzących z przeróbki rud platynowych, po oddzieleniu chlorków: platynoamonowego, irydoamonowego i rodoamonowego. Z ługów tych wytrąca się pallad zapomocą żelaza lub cynku, następnie praży się go z salmiakiem, ługuje zapomocą kwasu azotowego, zobojętnia roztwór sodą i zadaje cyjankiem rtęciowym. Wówczas wytrąca się trudnorozpuszczalny cyjanek palladu, $\text{Pd}(\text{CN})_2$. Można go również oddzielić od złota i innych platynowców, wytrąconych z roztworu, przez rozpuszczenie palladu na gorąco w kwasie azotowym i wytrącenie chloropalladanu potasowego, K_2PdCl_6 . Od srebra pallad łatwo oddzielić dzięki rozpuszczalności chlorku palladowego.

C. Własności fizyczne i chemiczne. Pallad jest metalem barwy srebrno-białej, łatwo się polerującym. Posiada on silny połysk; wytrącony galwanicznie na srebrze, potęguje jego zdolność odbijania światła oraz trwałość. Jest kowalny i ciągliwy. Jego temperatura topnienia wynosi 1550° , ciężar właściwy $= 11,5$. Pallad jest najmniej szlachetnym ze wszystkich platynowców, jego odporność na czynniki chemiczne jest niewiele większa od srebra. Rozpuszcza się na gorąco w kwasie azotowym, w stopionym dwusiarczanie potasu, a w stanie sproszkowanym nawet w kwasie solnym, bromowodorowym, jodowodorowym, siarkowym i w wodzie królewskiej. W temperaturach powyżej 200° pallad pokrywa się w powietrzu cienką warstwą tlenków, zabarwiających go tęczowo. Chlor działa na

sproszkowany pallad bardzo energicznie. Z tlenkiem węgla pallad tworzy lotne związki.

Charakterystyczną właściwością palladu jest zdolność absorbowania znacznych ilości wodoru; zjawisku temu towarzyszy zwiększenie objętości metalu. Niewątpliwie tworzą się w tym przypadku roztwory stałe. Blacha palladowa, ogrzana do 100° i ochłodzona, pochłania do 600 objętości wodoru, nie zmieniając przytem wyglądu metalicznego. Najszybciej i najzupełniej można nasycić pallad wodorem, jeżeli blaszkę palladową zastosować jako katodę, a jako elektrolit — rozcieńczony kwas siarkowy. Podczas elektrolizy blaszka wykrzywia się i pęka wskutek zwiększenia się objętości. Gąbka palladowa absorbuje w temperaturze 15° pod normalnem ciśnieniem 850 objętości wodoru, czern palladowa w wodnych zawiesinach pochłania według Paala 1200 objętości: 1 objętość preparatu, zawierającego 50% palladu w stanie koloidalnym, może zaabsorbować prawie 3000 objętości wodoru. Stopy palladu ze srebrem (do 40%) absorbują również wodór tak łatwo, jak pallad. W niższych temperaturach pallad pochłania więcej wodoru, który wydziela się podczas ogrzewania; prawie całkowita ilość wodoru wydziela się już w temperaturze 40-50°, resztki zaś wydzielają się dopiero w słabym zarze. Wogóle pochłonięta przez pallad ilość wodoru jest proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z jego prężności. Wodór zaabsorbowany początkowo, znajduje się w stanie atomowym, w roztworze stałym zachodzi bowiem równowaga $H_2 \rightleftharpoons 2H$. Tem też tłumaczy się działanie redukcyjne t. zw. palladowodoru i zastosowanie palladu jako katalizatora (kontaktu) w licznych procesach redukcji w chemii organicznej. Czern palladowa działa również jako katalizator w procesach utleniania. Według Wielanda proces utleniania przebiega w ten sposób, że pallad odciąga naprzód ze związków wodór, utleniany następnie przez tlen powietrza lub inne środki utleniające na wodę.

Pallad występuje w związkach przeważnie jako pierwiastek trój- i czterowartościowy, np. w tlenkach Pd_2O_3 i PdO_2 , które są jednak niezbyt trwałe. Pallad, jak i jego związki, wykazują duże podobieństwo do platyny i jej związków. Przejawia się ono np. w zdolności do tworzenia zespolonych anjonów.

D. Zastosowania. Pallad znalazł w praktyce nieliczne zastosowania. Używa się go do pokrywania kół podziałowych

w przyrządach astronomicznych i do elektrolitycznego pokrywania zwierciadeł wklęsłych, używanych w reflektorach elektrycznych. Pozatem, jak już poprzednio wspomniano, pallad stosuje się jako katalizator w procesach uwodorniania związków organicznych. Niektóre stopy palladu znajdują zastosowanie w technice dentystrycznej.

E. Związki tlenowe. *Tlenek palladu*, PdO otrzymuje się przez hydrolizę azotanu palladowego $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Wytrącony na zimno z roztworów soli zapomocą ługów łatwo rozpuszcza się w roztworach kwasów i zasad, wytrącony na gorąco rozpuszcza się tylko w kwasach. *Trójtlenek palladu*, Pd_2O_3 otrzymuje się przez elektrolizę chłodnych roztworów azotanu palladowego, zakwaszonych kwasem azotowym, oraz przez utlenianie tlenku palladu zapomocą ozonu. Jest to brązowy proszek bezpostaciowy. *Dwutlenek palladu*, PdO_2 otrzymuje się zapomocą utleniania słabo alkalicznych roztworów chlorku palladowego PdCl_2 ozonem w postaci wodzianu $\text{PdO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Jest to silny środek utleniający.

F. Związki z chlorowcami. *Dwuchlorek palladu* (chlorek palladowy), PdCl_2 otrzymuje się przez działanie chloru na pallad. Bezwodny chlorek jest zabarwiony na czerwono. Z roztworów wodnych natomiast krystalizuje on w postaci czerwono-brunatnych kryształów wodzianu $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, rozplywających się w powietrzu. W roztworach chlorku palladowego w kwasie solnym występuje zespolony *kwas chloropalladowy*, H_2PdCl_4 . Sól potasowa tego kwasu, K_2PdCl_4 krystalizuje w brunatno-żółtych kryształach, izomorficznych z solą potasową kwasu chloroplatynawego. Brunatny roztwór chlorku palladowego jest w obecności octanu sodu bardzo wrażliwy na odczynniki redukcyjne: zabarwia się szybko na czarno pod wpływem gazu świetlnego, tlenku węgla, wodoru i t. p. *Trójklorek palladu*, PdCl_3 jest związkiem nietrwałym. *Czterochlorek palladu* (chlorek palladowy), PdCl_4 istnieje tylko pod postacią roztworu w wodzie królewskiej, prawdopodobnie jako *kwas chloropalladowy*, H_2PdCl_6 . Znane są sole tego kwasu, np. sól potasowa K_2PdCl_6 , krystalizująca z roztworów, nasyconych chlorem, pod postacią czerwonych kryształów, które podczas ogrzewania wydzielają chlor, przechodząc w sól potasową kwasu chloropalladowego.

Jodek palladowy, PdJ_2 strąca się z roztworów soli palladu