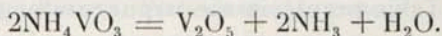


tychmiast hydrolizie częściowej i zamieniają się na sole »wanadylu«, zawierające 2-wartościowy rodnik VO. Pod wpływem działania kwasu siarkowego na dwutlenek wanadu powstaje w ten sposób siarczan wanadylu, znany w dwóch odmianach, rozpuszczalnej błękitnej i nierozpuszczalnej zielonej. Siarczan wanadylu jest tak trwały, że istnieje nawet w obecności nadmiaru kwasu siarkowego: z kwaśnych roztworów krystalizuje wówczas kwaśny siarczan wanadylu: $2\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Siarczan wanadylu, podobnie jak i inne sole wanadylowe, tworzy z siarczanami potasowców sole zespolone.

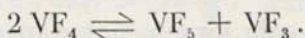
5-WARTOŚCIOWE ZWIĄZKI WANADU.

⊗ *A. Pięciotlenek wanadu*, V_2O_5 otrzymuje się przez prażenie metawanadanu amonu:



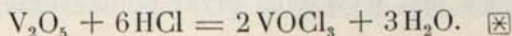
Jest to żółty krystaliczny proszek, o trujących własnościach, topiący się w 660° . W wodzie jest on trudnorozpuszczalny, ale zabarwia ją na kolor żółtawy i barwi w roztworze niebieski papier lakmusowy. Pięciotlenek wanadu rozpuszcza się w kwasach i w zasadach, ma więc charakter amfoteryczny. Przeważa w nim jednak zasadowy charakter, gdyż sole kwasu wanadowego są bardzo trwałe, podczas gdy sole, w skład których wanad wchodzi w charakterze metalu, ulegają całkowicie hydrolizie. ⊗

⊗ *B. Pięciofluorek wanadu*, VF_5 . Z 5-ciowartościowych połączeń wanadu z chlorowcami znane jest tylko jedno, a mianowicie pięciofluorek. Związek ten powstaje przez rozszczepienie termiczne czterofluorku wanadu:



Pięciofluorek wanadu jest to biały proszek, łatwo rozpuszczalny w wodzie i w alkoholu, wrzący w $111,2^\circ$. ⊗

⊗ Zarówno pięciofluorek wanadu, jak i inne pięciowartościowe połączenia wanadu z chlorowcami tworzą przez hydrolizę połączenia »tlenochlorowcowe«: VOF_3 , VOCl_3 , VOBr_3 , które możemy uznać za sole 3-wartościowego wanadylu. *Trójchlorek wanadylu* tworzy się podczas przepuszczania suchego chlorowodoru nad pięciotlenkiem wanadu w obecności pięciotlenku fosforu:

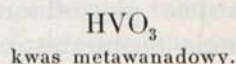
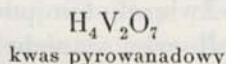
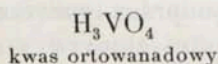


⊗ Jest to ciężka ciecz koloru żółtego, wrząca w 127°. W wodzie ulega całkowitej hydrolizie, zamieniając się na pięciotlenek wanadu. ⊗

⊗ Sole 3-wartościowego wanadylu łączą się z odpowiednimi solami innych metali, tworząc *sole zespolone*. Najbardziej znane są fluorowanadany np. $M_2(VO_2F_3)$. ⊗

⊗ *C. Kwasy wanadowe*. Przez stapianie pięciotlenku wanadu z wodorotlenkami potasowców otrzymujemy sole kwasu wanadowego, czyli wanadany. Sole te są dość trwałe i łatwo rozpuszczają się w wodzie. Jeżeli roztwór wanadanu zadać kwasem, wydzieli się kwas wanadowy w postaci koloidalnego osadu, czyli t. zw. »hydrożelu«. W obecności rozcieńczonych kwasów mineralnych, np. solnego albo azotowego, osad ten rozpuszcza się ponownie, tworząc roztwór koloidalny, zwany »hydrozolem«. Takie przejście nierozpuszczalnego osadu w roztwór koloidalny nazywamy »peptyzacją«, odczynnik zaś, wywołujący peptyzację, zwiemy »peptyzatorem«. Koloidalny roztwór kwasu wanadynowego jest zabarwiony na kolor krwistoczerwony. Jest on bardzo trwały. Po wyparowaniu roztworu dosucha pozostaje czerwona galareta (»żel«), która w obecności wody rozpuszcza się znów i tworzy »hydrozol«. Dotąd nie udało się jeszcze otrzymać kwasu wanadowego w stanie wolnym. Znane natomiast i dobrze zbadane są jego sole. ⊗

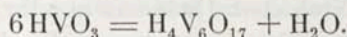
⊗ Sole te wyprowadzają się z kilku teoretycznych wzorów kwasu wanadowego, podobnych do wzorów kwasów fosforowych. Znane są więc sole, odpowiadające następującym trzem kwasom:



⊗ Najtrwalsze są sole kwasu metawanadowego, czyli *metawanadany*, odszczepiające w wodnym roztworze jon VO_3' . *Metawanadan amonu*, $(NH_4)VO_3$ jest trudnorozpuszczalny w wodzie, zwłaszcza w obecności chlorku amonu. Wskutek tego daje się on łatwo otrzymać w postaci krystalicznego osadu przez dodanie nasyconego roztworu chlorku amonu do roztworów, zawierających wanadany. ⊗

Metawanadany tworzą roztwory bezbarwne. Po lekkim zakwaszeniu barwią się one jednak na kolor pomarańczowy. Zmiana barwy jest wywołana przez polimeryzację jonów VO_3'

na jony złożonych kwasów wanadowych. Kwasy takie, zawierające po kilka atomów wanadu w cząsteczce, zwiemy wielokwasami. Najbardziej znane są heksawanadany, wywodzące się z kwasu *heksawanadowego*, zawierającego 6 atomów wanadu w cząsteczce. Kwas ten wyprowadza się z 6 cząsteczek kwasu metawanadowego przez odjęcie jednej cząsteczki wody:



⊗ Kwas heksawanadowy jest trójjasadowy, z czterech atomów wodoru bowiem, wchodzących w skład kwasu heksawanadowego, tylko 3 atomy wodoru mogą być zastąpione przez atomy metalu. W ten sposób powstają heksawanadany, np. heksawanadan sodu, $\text{Na}_3\text{HV}_6\text{O}_{17}$, odszczepiający trójwartościowy anjon: $\text{HV}_6\text{O}_{17}'''$. ⊗

⊗ Cząsteczki kwasu wanadowego posiadają nie tylko zdolność łączenia się ze sobą i tworzenia jonów »wielokwasów«, — ale wykazują również skłonność przyłączenia cząsteczek innych kwasów i tworzenia jonów zespolonych o dość złożonej budowie. Kwasy takie, których anjony zawierają atomy kilku pierwiastków kwasowych w cząsteczce, nazywamy »wielokwasami złożonemi«. Jako przykłady przytoczymy: kwas wandomolibdenowy, $\text{H}_7\text{V}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6$, kwas fosforowanadowy, $\text{H}_7\text{P}(\text{V}_2\text{O}_6)_6$ i kwas arsenowanadowy, $\text{HAsO}_2(\text{VO}_3)_2$. Związki te o pozornie nader złożonej budowie dają się doskonale ująć zapomocą teorii wiązań skoordynowanych Wernera, którą podamy w osobnym rozdziale. ⊗

⊗ Wanadany łatwo dają się odtleniać, zwłaszcza w roztworach kwaśnych. Odtlenianie odbywa się w obecności cynku, kwasu siarkawego lub siarkowodoru. Powstają związki trójwartościowego i dwuwartościowego wanadu, zabarwione na kolor błękitny albo zielony. Jest to dość czuła reakcja na kwas wanadowy. Siarczek amonu zamienia wanadany na tiowanadany, t. j. sole nietrwałego *kwasu tiowanadowego*: HVS_3 , który po zakwaszeniu roztworu tworzy pięciosiarczek wanadu, V_2S_5 , strącający się w postaci brunatnego osadu. ⊗

⊗ D. Woda utleniona tworzy z kwaśnemi roztworami wanadanów *kwas nadwanadowy* koloru ciemnobrunatnego, znikającego po dodaniu nadmiaru wody utlenionej. W roztworach alkalicznych powstają od dodania wody utlenionej *nadwanadany* o składzie $\text{Me}^{\text{I}}(\text{VO}_4)$. Są one nierozpuszczalne w al-

koholu i wskutek tego mogą być strącane z roztworów wodnych przez dodanie alkoholu. Roztwory nadwanadanów są zabarwione na żółto. ☒

3. N I O B, Nb.

☒ *A. Historia.* Niob został właściwie odkryty w r. 1801 przez angielskiego chemika Hatchetta w minerale kolumbicie i nazwany przez niego »kolumbem«. Nazwa ta utrzymała się do dziś dnia w krajach anglosaskich, gdzie pierwiastek ten oznaczają symbolem Cb. W roku 1844 Rose wydzielił z tantalu czysty niob i nadał mu nazwę, pochodzącą od mitologicznego imienia córki Tantala Nioby. Nazwa ta jest naogół przyjęta w europejskiej literaturze chemicznej. ☒

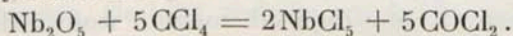
☒ *B. Wartościowość.* Znane są trójwartościowe i czterowartościowe związki niobu. Trójwartościowe związki można otrzymać przez odtlenienie pięciowartościowych związków niobu zapomocą cynku w kwaśnych roztworach. Jony trójwartościowe, Nb^{+++} są zabarwione na niebiesko i łatwo się utleniają. ☒

☒ Przez odtlenienie pięciotlenku niobu, Nb_2O_5 wodorem w temperaturze białego żaru otrzymuje się *dwutlenek niobu* NbO_2 w postaci czarnego nierozpuszczalnego proszku, który spala się w powietrzu na Nb_2O_5 . ☒

PIĘCIOWARTOŚCIOWE ZWIĄZKI NIOBU.

☒ *A. Pięciotlenek niobu*, Nb_2O_5 otrzymuje się przez odwodnienie kwasu niobowego. Jest to biały, nierozpuszczalny w wodzie proszek o charakterze amfoterycznym: tworzy on bowiem sole pięciowartościowego niobu przez stapianie z kwaśnym siarczanem potasu oraz sole kwasu niobowego (niobany) przez stapianie z węglanem lub wodorotlenkiem potasu. Sole niobowe ulegają jednak całkowicie hydrolizie, podczas gdy niobany są trwałe w wodnych roztworach. Wynika stąd, że w pięciotlenku niobu charakter kwasowy przeważa nad zasadowym. ☒

☒ *B. Pięciochlorek niobu*, $NbCl_5$ powstaje przez prażenie niobu w strumieniu chloru albo przez działanie czterochloru węgla na pięciotlenek niobu:



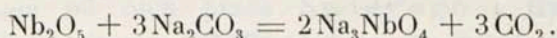
Reakcja ta odbywa się już w temperaturze 270°.

⊗ **Pięciochlorrek niobu** krystalizuje w żółtych igłach i topi się w 194°. Temperatura wrzenia wynosi 240,5°. Rozpuszcza się łatwo w organicznych cieczach, np. alkoholu, eterze, chloroformie i czterochlorku węgla. W wodzie natomiast ulega całkowitej hydrolizie na kwas niobowy i chlorowodór. Ze stężonym kwasem solnym tworzy trójklorok *niobylu*, NbOCl_3 , który krystalizuje w postaci białych błyszczących igieł i sublimuje około 400°. Ulega on, podobnie do pięciochlorku niobu, całkowitej hydrolizie w zetknięciu z wodą. ⊗

⊗ **C. Pięciofluorek niobu**, NbF_5 otrzymuje się podług Ruffa przez gotowanie pięciochlorku niobu z kwasem fluorowodorowym pod zwrotną chłodnicą. Tworzy bezbarwne kryształy o temperaturze topnienia 72° i temperaturze wrzenia 236°. ⊗

⊗ **D. Kwas niobowy** powstaje w postaci białego hydrożelu przez dodanie kwasu siarkowego do roztworów niobanów. Tworzy się również wskutek hydrolizy soli pięciowartościowego niobu, np. NbCl_5 , $\text{Nb}_2(\text{SO}_4)_5$. Rozpuszcza się on podobnie do kwasu wanadynowego w rozcieńczonym kwasie solnym, tworząc roztwór koloidalny czyli »hydrozol«. Kwas solny jest w tym przypadku »peptyzatorem«. Kwas niobowy rozpuszcza się również w roztworach alkalicznych, tworząc sole kwasu niobowego czyli niobany. ⊗

⊗ **E. Niobany**. Sole kwasu niobowego posiadają skład podobny do soli kwasu fosforowego. Znamy więc np. ortonio-bany, np. Na_3NbO_4 , powstające podczas stapiania pięciotlenku niobu z sodą według równania:



Pod działaniem wody ortonio-bany zamieniają się na metaniobany, np. ortonio-ban sodu zamienia się podczas rozpuszczania w wodzie na metanioban: NaNbO_3 , trudnorozpuszczalny w wodzie. Znae są również pyronio-bany, wywodzące się z hipotetycznego kwasu »pyroniobowego«, $\text{H}_4\text{Nb}_2\text{O}_7$. Kwas niobowy wykazuje podobnie do kwasu wanadowego zdolność tworzenia wielokwasów i wielokwasów złożonych, występujących wyłącznie pod postacią soli. Jako przykład przytoczymy heksanioban potasu o składzie $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Kwas niobowy tworzy sole zespolone z solami kwasu szczawiowego. ⊗

⊗ **F. Kwas nadniobowy**. Woda utleniona zamienia nioban

potasu w alkalicznym roztworze na nadnioban potasu, z którego po dodaniu kwasu siarkowego strąca się kwas nadniobowy, H NbO_4 w postaci drobnego proszku, zabarwionego na kolor cytrynowy. Na uwagę zasługuje trwałość tego związku, który rozkłada się dopiero na gorąco pod działaniem kwasu siarkowego. ☒

4. T A N T A L, Ta.

☒ Związki tantalu o wartościowości niższej od 5 są bardzo nietrwałe. Pięciowartościowe związki tantalu nie ulegają odlenianiu w roztworach, czym różnią się wybitnie od związków wanadowych i niobowych. ☒

☒ A. *Pięciotlenek tantalu*, Ta_2O_5 otrzymuje się przez odwadnianie kwasu tantalowego albo (w czystym stanie) przez spalanie tantalu w tlenie. Jest to biały proszek, nierozpuszczalny w wodzie i w mocnych kwasach, z wyjątkiem kwasu chlorowodorowego. Przez stapianie z wodorotlenkami albo węglanami potasowców tworzy rozpuszczalne w wodzie tantalany. ☒

☒ B. *Pięciochlorek tantalu*, TaCl_5 powstaje przez spalanie tantalu w chlorze albo przez ogrzewanie pięciotlenku tantalu z chlorkiem siarki lub z innymi chlorkami metaloidów. Jest to substancja krystaliczna żółtego koloru, o temperaturze topnienia 211° i o temperaturze wrzenia 242° . Woda hydrolizuje pięciochlorek tantalu bezpośrednio na pięciotlenek i kwas solny. Związki, któreby zawierały rodnik TaO (tantalil), nie są znane. ☒

☒ C. *Pięciofluorek tantalu*, TaF_5 powstaje, podobnie jak pięciofluorek niobu, przez działanie fluorowodorem na pięciochlorek tantal. Tworzy bezbarwne równoległościanny o temperaturze topnienia $96,8^\circ$ i o temperaturze wrzenia 229° . W wodnym roztworze ulega hydrolizie. ☒

☒ Fluorek tantal odznacza się zdolnością tworzenia soli zespolonych, zwanych *fluorotantalanami*. Powstają one w wodnych roztworach bezpośrednio przez rozpuszczanie pięciotlenku tantal w kwasie fluorowodorowym w obecności fluorków potasowców. Fluorotantalany potasu, K_2TaF_7 jest trudnorozpuszczalny w wodzie i używa się, dzięki tej własności, do oddzielania tantal od niobu i tytanu. Powstaje on w postaci

krystalicznego osadu po dodaniu roztworu jakiejkolwiek soli potasowej do roztworu pięciotlenku tantalu w kwasie fluorowodorowym. Daje się on przekrystalizować z wodnego roztworu, zawierającego kwas fluorowodorowy w nadmiarze.

⊗ *D. Kwas tantalowy.* Wydziela się w postaci »hydrożelu« po dodaniu kwasów (np. kwasu octowego) do roztworów tantalatów albo przez hydrolizę tych ostatnich podczas gotowania. Świeżo wytrącony kwas tantalowy rozpuszcza się zarówno w kwasach jak i w mocnych zasadach. ⊗

⊗ Kwas tantalowy posiada w jeszcze silniejszym stopniu, niż wanad i niob, zdolność tworzenia soli wielokwasów i wielokwasów złożonych. Najbardziej znane są heksatantalany, np. *heksatantalany potasu*, $K_8Ta_6O_{19} \cdot 16H_2O$, łatwo rozpuszczalny w wodzie i *heksatantalany sodu*, $Na_8Ta_6O_{19} \cdot 25H_2O$, trudno rozpuszczalny w wodzie. ⊗

⊗ *E) Kwas nadtantalowy.* Przez działanie wody utlenionej na stop pięciotlenku tantalu z wodorotlenkiem potasu Pissarzewski otrzymał nadtantalany potasu, rozpuszczalny w wodzie i strącający się w postaci białego krystalicznego osadu po dodaniu alkoholu do roztworu wodnego. Roztwór nadtantalany potasu, zadany rozcieńczonym kwasem siarkowym, wydziela wolny *kwas nadtantalowy*, $HTaO_4$ o składzie podobnym do kwasu nadniobowego. ⊗

4. PROTAKTYN, Pa.

⊗ Protaktyn, odkryty przez O. Hahna i Lizę Meitner i niezależnie od nich przez Soddy'ego i Cranstona w pozostałościach po przeróbce uranowych minerałów, jest »ojcem« aktynu i stanowi ogniwo pośrednie pomiędzy uranem Y i aktynem. Jako analog tantalu, protaktyn strąca się wspólnie z kwasem tantalowym z roztworów resztek promieniotwórczych rudy smolistej, po dodaniu do nich związków tantalowych. Protaktyn wysyła promienie α o długości przebiegu równej 3,31 cm. Okres półtrwania wynosi około 20 000 lat. Jakkolwiek tylko nieznaczna część uranu (mianowicie około 3%) zamienia się na protaktyn, podczas gdy 97% zamienia się na rad, to jednak ilość protaktynu w minerałach uranowych jest dość znaczna, ze względu na długi okres trwania tego pierwiastka. Jedna tona uranu zawiera 129 mi-

ligramów protaktynu. Protaktyn powstaje z uranu Y, tworzącego się z bocznej gałęzi szeregu uranowo-radowego (por. str. 504). ☒

☒ Ponieważ ostatnim członem szeregu aktywnego jest aktywny D, czyli »aktynolów«, którego ciężar atomowy wynosi 207, a pomiędzy protaktynem a aktywnym D znajduje się 6 pierwiastków, wysyłających promienie α (jak to wykazano na str. 505), przeto protaktynowi należy przypisać ciężar atomowy mniejszy o 24 jednostki od ciężaru atomowego aktynolowiu czyli 231. ☒

☒ *Izotopy protaktynu.* W układzie okresowym protaktyn zajmuje 91 miejsce. To samo miejsce zajmują dwa inne pierwiastki promieniotwócze: uran X_2 i uran Z, wysyłające promienienie β . ☒

☒ Uran X_2 , odkryty przez Fajansa i nazwany przezeń »brewem« ze względu na jego krótki okres trwania, jest produktem przemiany uranu X_1 . Uran Z, odkryty przez O. Hahna, posiada znacznie dłuższy okres półtrwania niż uran X_2 : 6,7 godzin. Uran Z powstaje jednocześnie z uranem X_2 podczas rozkładu uranu X_1 w ilości 0,35% rozpadającego się UX_1 . Produktem rozkładu uranu Z jest prawdopodobnie uran II. Sprawa ta nie jest jednak dotąd ostatecznie wyjaśniona. ☒

XII. CHROMOWCE.

1. CHARAKTER OGÓLNY.

W VI-ej grupie układu periodycznego występują obok tlenowców cztery pierwiastki metaliczne, chrom, mangan, wolfram i uran, tworzące podgrupę, zwaną »chromowcami«. Najwyższe tlenki chromowców mają skład chemiczny, wyrażający się wzorem RO_3 , analogicznie do najwyższych stopni utleniania siarki, selenu i teluru. Trójtlenki chromowców mają, podobnie do trójtlenków tlenowców, charakter bezwodników kwasowych i tworzą kwasy dwuzasadowe ogólnego typu H_2RO_4 . Kwasy te są nieco słabsze od odpowiednich kwasów tlenowców; najslabszy jest wodorotlenek uranylu, $UO_2(OH)_2$, wyróżniający się charakterem amfoterycznym, tworzący sole nie tylko z zasadami, lecz również z silnymi kwasami (t. zw. sole uranilowe ogólnego wzoru UO_2X_2).

Poza temi wspólnymi cechami chromowce różnią się jednak od tlenowców tem przedewszystkiem, że niższe stopnie utlenienia mają charakter zasadowy; zwłaszcza wodorotlenek, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ przypomina wodorotlenek glinu.

Nadto kwasy chromowców typu H_2RO_4 wykazują silną tendencję do tworzenia wielokwasów zarówno jednorodnych, typu ogólnego $\text{H}_2\text{RO}_4 \cdot n\text{RO}_3$, jak i złożonych analogicznego typu $\text{H}_2\text{R}^{\text{I}}\text{O}_4 \cdot n\text{RO}_3$; jako przykład może służyć kwas fosfomolibdenowy $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$.

Własności fizykochemiczne chromowców ilustruje załączona tablica.

⊗

TABLICA 96.

Własności fizyczne chromowców.

	Cr	Mo	W	U
CieŜar atomowy	52,01	96,0	184,0	238,14
Gęstość	7,1	10,2	19,1	18,7
Objętość atomowa . . .	7,32	9,41	9,63	12,7
Temperatura topnienia .	1570°	2600°	3400°	ok. 1700°
Temperatura wrzenia .	2200°	ok. 3500°	ok. 4800°	—
Ciepło właściwe kal/gr (18°—100°)	0,117	0,059	0,033	0,028
Ciepło topnienia kal/gr .	70	—	—	—
Przew. elektr. 10^{-4} cm^{-1} om ⁻¹ (0°)	38,5	22,8	17,9	— ⊗

Z zachowania się tych pierwiastków wynika, że elektrodatni charakter chromowców wzrasta wraz ze wzrostem ich ciężaru atomowego. Wszystkie one wykazują jednak wielką rozmaitość wartościowości ich atomów, co wywołuje wielką rozmaitość ich zachowania się chemicznego, zależną od stopnia utlenienia, czyli od ich wartościowości.

2. CHROM, Cr.

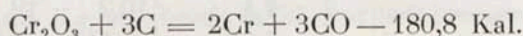
A. *Historja*. Chrom został odkryty przez francuskiego analityka Vauquelina w uralskiej rudzie, zwanej *krokoitem*, (PbCrO_4), i nazwany przezeń chromem (od *χρῶμος*, barwiący), ze względu na barwność jego związków.

B. Występowanie i otrzymywanie. Chrom jest najbardziej rozpowszechniony w przyrodzie spośród chromowców, aczkolwiek występuje naogół w małych ilościach. W stanie rodzimym spotyka się wyłącznie w niektórych meteorytach. Główną rudą, mającą znaczenie techniczne, jest *chromit*, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, ($\text{O}=\text{Cr}-\text{O}-\text{Fe}-\text{O}-\text{Cr}=\text{O}$).

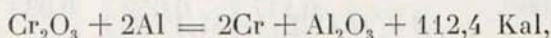
Przeciętny skład chromitu Cr_2FeO_3 :

Cr_2O_3	50,00%
FeO	18,5%
Al_2O_3	12,4%
MgO	13,4%

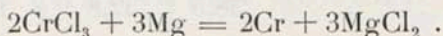
Pozatem zawiera niewielkie ilości CaO , SiO_2 , S i P. Występuje on w Styrii, Bawarii, Norwegii i na Uralu, najobficiej w Nowej Kaledonii. Poza chromitem chrom występuje również w krokoicie, PbCrO_4 , minerale barwy karminowo-czerwonej. Metaliczny chrom otrzymuje się technicznie z tlenku Cr_2O_3 przez redukcję węglem w piecach elektrycznych w temperaturze 1200 — 1500°:



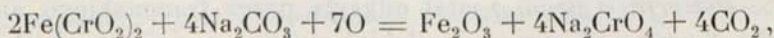
Chrom, otrzymany tą metodą, zawiera stale węgiel. Zupełnie czysty chrom otrzymuje się metodą aluminotermiczną Goldschmidta:



lub też przez redukcję chlorku zapomocą magnezu krystalicznego:



W technice zamiast czystego chromu uzyskuje się zazwyczaj stop z żelazem, zwany *ferrochromem*, zawierający od 1 do 10% Fe, bezpośrednio przez redukcję chromitu węglem w piecach elektrycznych. Chromit jest ponadto głównym materiałem wyjściowym do otrzymywania związków chromowych. W tym celu miesza się chromit z tlenkiem wapnia i węglanem sodu i poddaje w piecach utleniającemu stapianiu, dzięki czemu powstają rozpuszczalne chromiany:



wylugowywane następnie wodą.

C. Zastosowania. Główne zastosowanie techniczne chrom

znajduje w metalurgii żelaza do otrzymywania t. zw. stali chromowej. Ponadto związki chromu stosowane są w farbiarstwie i drukarstwie wyrobów włókienniczych, do garbowania skór oraz w technice fotograficznej. Światowa produkcja rudy wyniosła w roku 1926 350 000 tonn. Blisko połowa tej produkcji przypada na Rhodęzję, gdzie w r. 1926 osiągnęła cyfrę 170 000 tonn. Przed wojną produkcja rud chromowych była niemal o połowę niższa.

D. Własności fizyczne. Chrom metaliczny jest to kruchy metal jasnoszary, błyszczący, dający się dobrze polerować. Jego gęstość $d = 6,7$ do $7,1$, twardość 9, $t_f = 1570^\circ$, $t_w = 2200^\circ$. Z żelazem, manganem, wolframem i glinem tworzy stopy o dużym znaczeniu praktycznym.

E. Własności chemiczne. Chrom jest odporny na działanie odczynników chemicznych. Tlen działa nań dopiero w wysokiej temperaturze, podobnie jak i inne metaloidy, np. siarka, azot, węgiel i krzem. Rozcieńczone kwasy solny i siarkowy rozpuszczają go powoli na zimno, na gorąco nieco szybciej, natomiast roztwory kwasów utleniających, np. HNO_3 , zupełnie nań nie działają.

⊗ *F. Pasywność chromu.* Czysty chrom rozpuszcza się łatwo w rozcieńczonym kwasie solnym i siarkowym, wydzielając wodór. Pod wpływem mocnych środków utleniających, np. kwasu azotowego, nadchlorowego albo chromowego, staje się on »pasywny«, t. j. traci zdolność rozpuszczania się w kwasach. ⊗

⊗ Pasywacja chromu występuje bardzo wyraźnie pod wpływem anodowej polaryzacji elektrycznej, co zostało dowiedzione i zbadane przez Hittorfa. Chrom jest w normalnym stanie metalem nieszlachetnym: jego napięcie względem roztworu normalnego, zawierającego jony Cr^{++} , wynosi bowiem około $-0,56$ volt. Zgodnie z tem chrom zajmuje w szeregu napięciowym miejsce pomiędzy cynkiem i żelazem (por. str. 408). Jeżeli jednak zanurzymy chrom w roztworze jakiegokolwiek elektrolitu (np. rozcieńczonego kwasu siarkowego) i połączymy go z dodatnim biegunem baterji elektrycznej, podczas gdy ujemny biegun tej samej baterji połączony jest z blaską platynową, zanurzoną w tym samym roztworze, — wówczas chrom pod wpływem »polaryzacji anodowej« pasywuje się, t. j. staje się niejako metalem szlachetnym: napięcie jego

osiąga wówczas wartość $+1,19$ wolt, a więc wyższą, niż napięcie srebra. W tym »pasywnym« stanie chrom przestaje rozpuszczać się w kwasie siarkowym nawet pod wpływem prądu elektrycznego. Jeżeli zaś użyć jeszcze napięcia baterji, dostatecznego do przewyciężenia polaryzacji chromu, wówczas zaczyna on rozpuszczać się nanowo, ale tym razem jako kwas chromowy, tworząc *anjony*, Cr_2O_7 . ☒

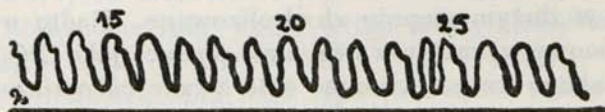
☒ Zdawałoby się, że chrom istnieje w dwóch odmianach polimorficznych (podobnie do siarki), z których jedna, nieszlachetna, jest łatworozpuszczalna w kwasach, — druga zaś, szlachetna, nie rozpuszcza się w kwasach i nie utlenia się na powietrzu w zwykłej temperaturze. Ten pogląd okazał się jednak mylny. Doświadczenie uczy bowiem, że pasywność chromu można łatwo usunąć przez odczyszczenie jego powierzchni. Dowodzi to, że t. zw. szlachetne własności chromu zawarte są w cienkiej powłoce na powierzchni tego metalu. Już Faraday, który poraz pierwszy zauważył zjawisko pasywności żelaza, przyjął, że pasywność wywołana jest przez cienką błonkę tlenku, powstającego na powierzchni metalu wskutek jego utlenienia. Do ostatnich jednak czasów nie udawało się stwierdzić istnienia tej błonki metodami fizyko-chemicznymi. Dopiero Freundlich, Patscheke i Zocher stwierdzili w r. 1927 na podstawie oznaczeń współczynnika odbijania eliptycznie spolaryzowanego światła od aktywnych i pasywnych powierzchni żelaza, że pasywny metal pokryty jest cieniutką warstwą niemetaliczną. Tronstad stwierdził, że grubość tej warstewki wynosi od 15 do 30 Å. Co do chemicznej natury tej błony zdania są jednak podzielone. Freundlich i jego uczniowie stoją na gruncie hipotezy Faradaya, utrzymując, że owa błonka składa się z tlenku metalu. W. J. Müller przyjmuje natomiast, że wskutek polaryzacji albo działania chemicznego na powierzchni metalu powstają osady pewnych soli, na co wskazują warstwy stężonego roztworu, spływające z powierzchni badanego metalu, widoczne pod mikroskopem. ☒

☒ Teorja W. J. Müllera tłumaczy doskonale sprawę ciągłości przejścia metalu ze stanu »aktywnego« do stanu »pasywnego«. Wychodzi ona z założenia, że pasywna błonka, powstająca wskutek elektrolizy na powierzchni metalu, posiada pory. Mniejszy lub większy stopień pasywności zależy więc od gęstości owej błonki, czyli od wielkości i ilości znajdują-

cych się w niej por. Najwyższy stopień pasywności osiągamy wtedy, gdy błona ta jest ciągła i przykrywa całkowicie powierzchnię metalu. Najwyższy stopień aktywności następuje wtedy, gdy błonka pasywna zostanie usunięta i powierzchnia metalu jest zupełnie wolna. Warunek ten bywa spełniony pod wpływem polaryzacji katodowej albo w razie otrzymania zwierciadła metalu w bezwzględnej próżni (np. w doświadczeniach, wykonanych przez Freundlicha). ☒

☒ Teoria W. J. Müllera nie wyjaśnia jednak dostatecznie składu chemicznego błon pasywnych. Sole bowiem, które według tej teorii tworzą osady na powierzchni metalu, są w ogólności łatwo rozpuszczalne, a więc nie powinny się wydzielać z roztworu. Ten sam zarzut dotyczy również przypuszczenia, że błona pasywna jest tlenkiem metalu, ponieważ i tlenki badanych metali (np. chromu) są rozpuszczalne w kwasach, w szczególności jeśli są tak cienkie, jak wymaga tego teoria. ☒

☒ W związku z przejściem chromu ze stanu aktywnego do pasywnego i zpowrotem znajdują się zjawiska perjodycznych zmian szybkości rozpuszczania się metali, zauważone poraz pierwszy przez Ostwalda. Polegają one na tem, że chrom i inne metale nie rozpuszczają się w sposób ciągły; szybkość rozpuszczania zmienia się perjodycznie, wzrastając,



Rys. 154

Perjodyczne krzywe rozpuszczania się chromu podług W. Ostwalda.

to znów malejąc, jak to wskazuje rys. 154. Brauer dowiódł, że zmiany szybkości rozpuszczania się chromu odpowiadają dokładnie zmianom jego napięcia elektrycznego, czyli przejściom z jednego stanu do drugiego. Należy zaznaczyć, że bezwzględnie czysty chrom nie wykazuje perjodycznych zjawisk. Są więc one właściwie cechą charakterystyczną procesów rozpuszczania się pewnych stopów. ☒

☒ Ze względu na pasywność chromu zaczęto w ostatnich czasach pokrywać metalowe przyrządy i części przyrządów

ochronną warstwą elektrolitycznego chromu. Chromowana powierzchnia metali, w szczególności stali i żelaza, posiada piękny matowy odcień i nie ulega rdzewieniu. Elektrolityczne chromowanie odbywa się przez zanurzenie przedmiotu, jako katody, w roztworze kwasu chromowego przy znacznej gęstości prądu. W tych warunkach wydziela się jednak na katodzie przeważnie wodór, a tylko nieznaczna część prądu zużywa się na wydzielenie chromu. ☒

☒ Stopy stali z chromem odznaczają się również odpornością chemiczną względem tlenu, wody i nawet kwasów. W ostatnich czasach znalazły one szerokie zastosowanie w przemyśle nożowniczym i fabrykacji instrumentów stalowych pod nazwą »stali nierdzewnej«. ☒

G. *Wartościowość*. Chrom występuje w swych związkach jako pierwiastek 2-, 3-, 5-, 6- i 7-wartościowy. Dwa najniższe stopnie utlenienia chromu nadają mu charakter zasadowy, wyższe zaś—charakter wybitnie kwasowy. Ze związków dwuwartościowego chromu, zwanych *chromawemi*, wodorotlenek $\text{Cr}(\text{OH})_2$ jest zasadą dość silną, wobec czego jego sole, podobnie do soli żelazawych, są w wodnych roztworach w małym stopniu zhydrolizowane. Związki chromu trójwartościowego, zwane *chromowemi*, wywodzą się od wodorotlenku $\text{Cr}(\text{OH})_3$, będącego słabą zasadą, mniejwięcej tej mocy, co wodorotlenek glinowy. Sole chromowe są przeto w wodnych roztworach w dużym stopniu zhydrolizowane. Nadto wodorotlenek chromowy wykazuje w swej meta-postaci, jako $\text{CrO}(\text{OH})$, charakter słabego kwasu, tworząc sole zwane *chrominami*, które woda całkowicie rozkłada. Jako pierwiastek sześciowartościowy chrom występuje w trójtlenku CrO_3 oraz w wywodzących się od niego *chromianach*, Me_2CrO_4 i *dwuchromianach* $\text{Me}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Związki siedmiowartościowego chromu, t. zw. nadchromiany, zajmują stanowisko całkiem odrębne.

DWUWARTOŚCIOWE ZWIĄZKI CHROMU.

Związki chromawe, odkryte w r. 1843, otrzymuje się zazwyczaj przez redukcję soli chromowych wodorem w wyższej temperaturze, lub też wodorem *in statu nascendi* w roztworach, nadto przez działanie kwasów na chrom metaliczny.

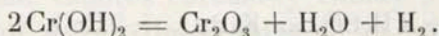
W stanie bezwodnym są one bezbarwne, w stanie uwodnionym zabarwione na kolor niebieski, żółty, brązowy lub

czerwony. W wodzie są one naogół łatworozpuszczalne, a rozpuszczając się, dają roztwory niebieskie. Najbardziej charakterystyczną ich cechą jest łatwość utleniania tlenem powietrza na związki chromowe. Dlatego działają one w wodnych roztworach jako środki silnie odtleniające, np. redukują sole rtęciowe i miedziowe na trudnorozpuszczalne sole rtęciawe i miedziawe, a z roztworów soli złota, platyny i cyny — wytrącają metale w stanie wolnym.

Pozatem sole chromawe wykazują duże podobieństwo do soli żelazawych i manganawych. Różnią się jednak od nich tem, że w roztworach rozkładają wodę, wydzielając wolny wodór i zamieniając się samorzutnie na sole chromowe:

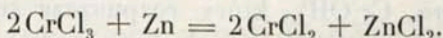


Wodorotlenki potasowców, zarówno jak i soda, wytrącają z wodnych roztworów soli chromawych, brązowo-żółty osad wodorotlenku $\text{Cr}(\text{OH})_2$, który po wysuszeniu i ogrzaniu zamienia się na tlenek chromowy:

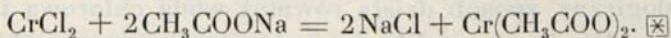


A. Najważniejszą z soli chromawych jest *dwuchlorek chromu*, CrCl_2 , krystalizujący w białych igłach hygroskopijnych. Otrzymuje się go przez redukcję CrCl_3 w strumieniu wodoru. Z wodą tworzy on zabarwione połączenia cząsteczkowe, a mianowicie niebieskie igły $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oraz niebieskie słupy $\text{CrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

⊗ B. Najtrwalszą solą tego typu jest *octan dwuwartościowego chromu*, $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Otrzymuje się go w następujący sposób. Trójchlorek chromu odtlenia się w obecności wolnego kwasu solnego cynkiem w strumieniu wodoru:



Otrzymuje się w ten sposób błękitny roztwór dwuchlorku chromu. Po zadaniu tego roztworu roztworem octanu sodu strąca się octan dwuwartościowego chromu w postaci czerwonych kryształów, trudnorozpuszczalnych w zimnej wodzie:



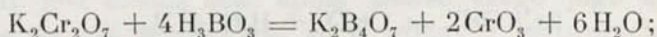
⊗ Kryształy octanu, wysuszone w próżni, są w stanie suchym trwałe w atmosferze azotu lub dwutlenku węgla. W obecności wody utleniają się, wydzielając wodór. ⊗

TRÓJWARTOŚCIOWE ZWIĄZKI CHROMU.

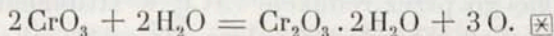
Związki chromowe otrzymuje się bezpośrednio zapomocą redukcji chromianów, lub pośrednio przez wytrącanie ze zredukowanych roztworów chromianów wodorotlenku chromowego, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, który następnie rozpuszcza się w odpowiednich kwasach. Związki trójwartościowego chromu są w roztworach trwalsze od związków dwuwartościowego chromu.

⊗ A. *Trójtlenek chromu*, Cr_2O_3 istnieje w dwóch odmianach: a) w postaci czarnych kryształów heksagonalnych i b) w odmianie bezpostaciowej, jako proszek jasnozielony, rozpuszczalny zarówno w kwasach, jak i w zasadach. Z kwasami tworzy on sole, odszczepiające w roztworze kation Cr^{+++} , — z zasadami zaś sole typu: $\text{Me}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, zwane chrominami. Naturalny chromit, FeCr_2O_4 jest chrominem dwuwartościowego żelaza. ⊗

⊗ W przemyśle otrzymuje się tlenek chromu, jako farbę mineralną, zwaną zielenią Guineta. W tym celu stapia się dwuchromian potasu z kwasem borowym, który wypiera z dwuchromianu naprzód bezwodnik chromowy CrO_3 :

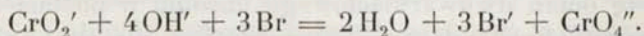


podczas prażenia bezwodnik kwasu chromowego rozkłada się, wydzielając tlen:

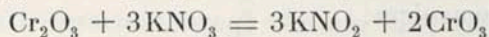
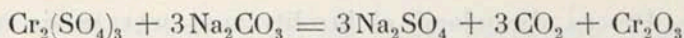


⊗ Ze stopu wylugowuje się gorącą wodą boraks, poczem pozostaje wodzian trójtlenku chromu, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w postaci błyszczącej zielonej farby. ⊗

⊗ W roztworze wodnym brom utlenia trójwartościowe związki chromu w obecności nadmiaru alkali w sposób następujący. Wodorotlenki potasowców stracają naprzód *wodorotlenek chromu*, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, który rozpuszcza się w nadmiarze wodorotlenku i przechodzi w chromin, odszczepiając anjon CrO_2' , zabarwiony na zielono. Brom utlenia zielony anjon CrO_2' na żółty anjon kwasu chromowego CrO_4'' :



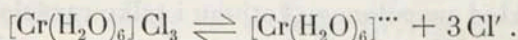
W analogiczny sposób działa również woda chlorowa i woda utleniona. W chemii analitycznej stosuje się często utlenienie soli trójwartościowego chromu na chromiany przez ich stąpianie z sodą i saletrą:



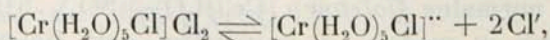
Otrzymany w ten sposób chromian sodu rozpuszcza się po sproszkowaniu stopu w gorącej wodzie, i z roztworu strąca się przez dodanie octanu ołowiu chromian ołowiawy, PbCrO_4 , zabarwiony na żółto. ☒

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* 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 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:



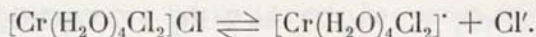
b) *chlorek jasnozielony* wzoru $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, izomeryczny z poprzednim, tworzy roztwory niebieskawo-zielone, z których azotan srebra wytrąca tylko dwa atomy chloru. Wymieniona sól dysocjuje zatem według równania:



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:

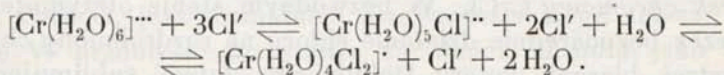


W soli tej występuje zatem zespolony katjon $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$.

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, HClO_3 , HBrO_3 , HNO_3 , H_2SO_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 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 SO_4^{2-} .