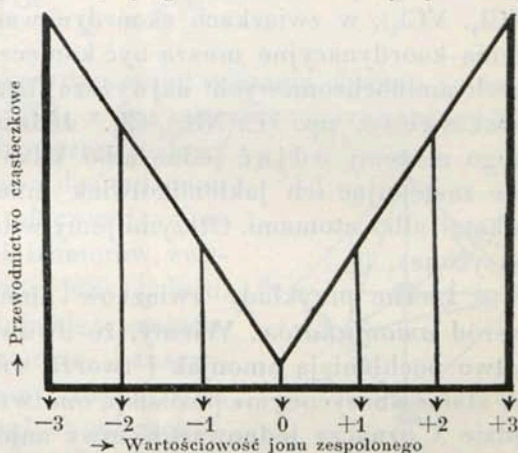


tych soli ze schematami, przytoczonymi w powyższych szeregach, łatwo się przekonać, że układają się one z łatwością w ogólny schemat, oparty na teorii związków skoordynowanych Wernera. ☒

### 3. WŁASNOŚCI FIZYCZNE ZWIĄZKÓW ZESPOLONYCH.

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



Rys. 155.

Zależność przewodnictwa cząsteczkowego soli zespolonych chromu od wartościowości jonów zespolonych.

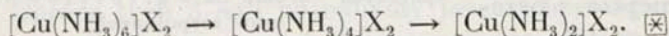
☒ Inna niezawodna metoda stwierdzenia dodatniego lub ujemnego ładunku zespolonego jonu polega na badaniu kierunku wędrowania badanego pierwiastka (w danym wypadku chromu) podczas elektrolizy. Metodę tę stosow-

wał już Hittorf w swych klasycznych badaniach nad przenoszeniem jonów (por. tom I, str. 252). Polega ona na tem, że przez pomiar zmiany stężenia elektrolitu w pobliżu anody i katody podczas elektrolizy możemy w większości wypadków dokładnie stwierdzić, w jakim kierunku przesuwa się badany pierwiastek podczas elektrolizy. ☒

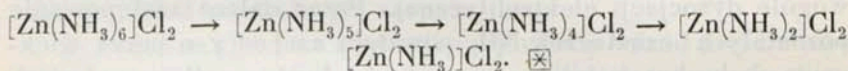
☒ Jeżeli więc zespół centralny posiada ładunek dodatni, wówczas wędruje ku katodzie, jeżeli ujemny — ku anodzie. ☒

☒ *A. Nienasycone związki zespolone.* Podobnie do zwykłych związków, utworzonych przez wiązania biegunowe, które mogą posiadać różny stopień nasycenia (np.  $\text{VCl}_2$ ,  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{VCl}_5$ ), w związkach skoordynowanych niewszystkie wiązania koordynacyjne muszą być koniecznienasycone. W związkach aminochromowych najwyższa liczba koordynacyjna wynosi sześć, np.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ . Jednakże z zespołu centralnego możemy odjąć jedną albo kilka cząsteczek amonjaku, nie zastępując ich jakimikolwiek innemi cząsteczkami, rodnikami albo atomami. Otrzymujemy w ten sposób związki »nienasycone«. ☒

☒ Liczne przykłady związków nienasyconych znajdujemy wśród amonjakatów. Wiemy, że dwuwartościowe sole miedzi łatwo pochłaniają amonjak i tworzą sole zespolone (str. 146). W stanie »nasyconym« posiadają one wzór ogólny  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ , gdzie X oznacza jednowartościowy anjon. Te sześć aminowe związki są jednak nietrwałe, łatwo tracą amonjak i przechodzą w związki nienasycone. Znane są 3 rodzaje takich związków miedzi:



☒ Jeszcze większa różnorodność występuje wśród »amonjakatów« cynku, znamy tu bowiem 5 typów (str. 402):

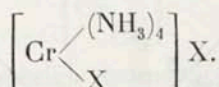


☒ *B. Izomerja geometryczna.* Rozwijając konsekwentnie w dalszym ciągu teorię związków zespolonych, Werner zajął się rozwiązaniem zagadnienia o rozmieszczeniu wiązań skoordynowanych w przestrzeni. Z podanych wyżej wzorów wynika, że chrom posiada sześć takich wiązań. W jakich kierunkach działają one? Jak umiejscowić w przestrzeni atomy i grupy, związane z centralnym atomem chromu? ☒



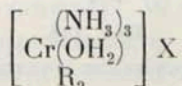
⊗ Werner przypuścił, że wiązania te są skierowane ku 6-ciu wierzchołkom prawidłowego ośmiościanu (jak to ilustruje rycina 156), a centralny atom chromu znajduje się w środku ośmiościanu. Przypuszczenie to można uzasadnić albo obalić przez badanie istnienia możliwych izomerów, wynikających z rozmaitego układu atomów i grup, związanych z chromem, w przestrzeni. ⊗

⊗ Weźmy, jako przykład, związki dwuacido-czteroamino-chromowe, posiadające wzór ogólny:

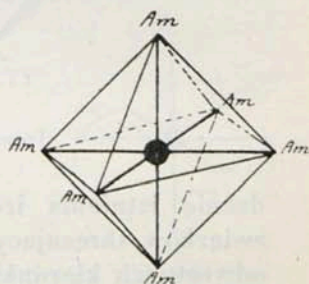


W związkach tych 4 skoordynowane wiązania chromu są nasycone przez 4 cząsteczki  $\text{NH}_3$ , a dwa wiązania — przez anjony X, np. Cl'. Możliwe więc są dwa wzory budowy tego związku, odpowiadające dwóm izomerom, przedstawionym na załączonej rycinie 157. W pierwszym z tych izomerów, zwanym izomerem »cis«, oba jony chloru, oznaczone literą B, znajdują się w sąsiedztwie; w drugim zaś izomerze, oznaczanym jako »trans«, oba jony chloru (B) są umieszczone w przeciwległych wierzchołkach ośmiościanu. Werner dowiódł istnienia podobnych »izomerów« geometrycznych, w licznych przypadkach zespolonych związków kobaltu, o których będzie mowa w rozdziale XV. Izomery zaś chromiaków, odpowiadające przytoczonym na rycinie wzorom, zostały otrzymane poraz pierwszy przez Pfeiffera. ⊗

⊗ W związkach, posiadających skład, odpowiadający wzorowi



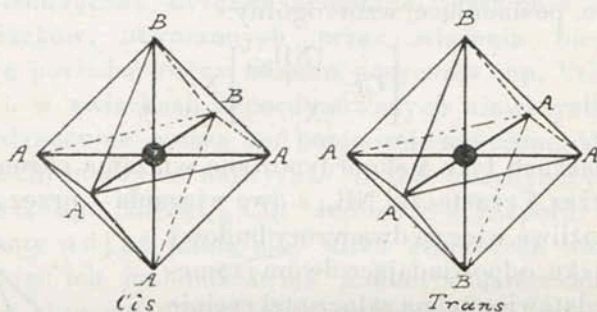
(gdzie R oznacza anjon albo rodnik ujemny) teoria przewiduje istnienie 3-ch izomerów geometrycznych, które też istotnie zostały otrzymane przez Riesenfelda. Izomery te są przedstawione na rycinie 158. W pierwszym z tych izomerów zarówno jony ujemne R, jak i wszystkie cząsteczki  $\text{NH}_3$  (ozna-



Rys. 156.  
Model budowy zespolonego kationu sześciuaminyowego  $[\text{Cr}(\text{Am})_6]^{3+}$  według Wernera.

czone symbolem  $Am$ ) zajmują miejsca przyległe. W drugim wzorze rodnik ujemny  $R$  zajmuje miejsce przeciwległe względem cząsteczki  $NH_3$ . W trzecim wzorze wreszcie oba rodniki ujemne  $R$  znajdują się w przeciwległych wierzchołkach ośmiościanu, podczas gdy wszystkie 3 cząsteczki amoniaku zajmują miejsca przyległe. ☒

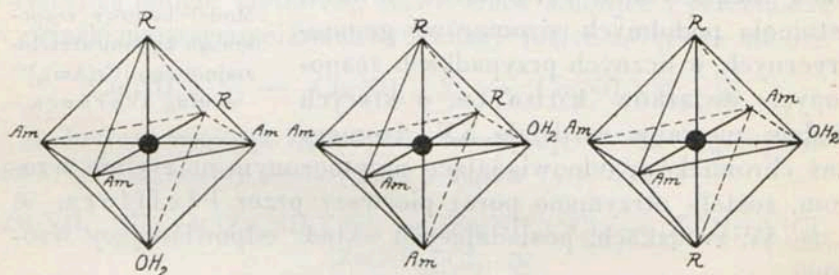
☒ *C. Izomerja optyczna.* Jednym z największych triumfów teorii Wernera było przewidzenie i doświadczalne stwier-



Rys. 157.

Izomerja geometryczna chromiaków.

dzenie istnienia izomerów optycznie czynnych (t. j. związków, skręcających płaszczyznę polaryzacji światła w dwóch odwrotnych kierunkach, t. j. wprawo i wlewo). Tego rodzaju izomery optyczne były już dawno znane w chemii organicz-



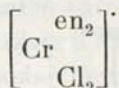
Rys. 158.

Izomerja geometryczna związków dwuacido-akwo-trójaminiowych 3-wartościowego chromu.

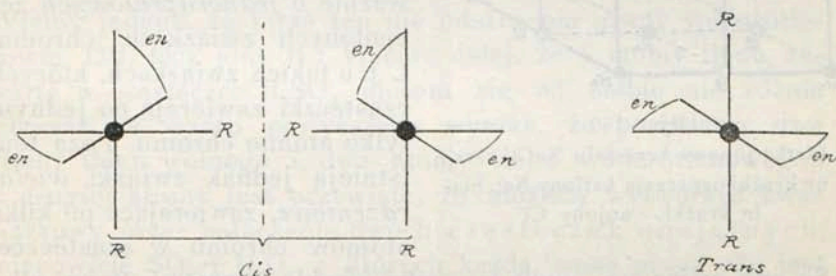
nej wśród związków węgla. Teoria budowy przestrzennej tych związków została podana i uzasadniona poraz pierwszy przez van't Hoffa i Le Bel'a w r. 1874 i opierała się na założeniu czworościennej budowy węgla. Werner zastosował teorię



budowy izomerów optycznych do związków zespolonych, w których dwie cząsteczki  $\text{NH}_3$  w jądrze centralnym są zastąpione jedną cząsteczką dwuwartościową (lub rodnikiem 2-wartościowym), np. cząsteczką etylenodwuaminy:  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ . W podanych na rycinie wzorach strukturalnych tych związków oznaczamy 2-wartościową cząsteczkę dwuaminy symbolem *en*. Teoria przewiduje istnienie dwóch izomerów geometrycznych («cis» i «trans»). Wzór ogólny kationu jest następujący:



Podobnie jak w poprzednich izomerach geometrycznych, oba jony chloru (oznaczono literą R) mogą się znajdować w rogach przyległych («cis») lub przeciwległych («trans»). W tym przypadku jednak istnieć mogą dwa izomery optyczne formy



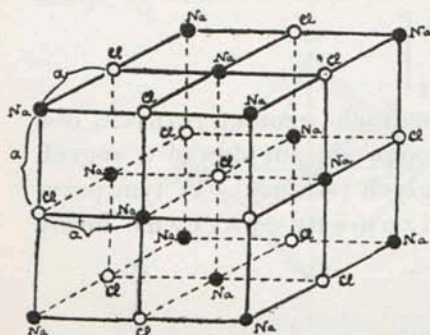
Rys. 159.

Izomerja geometryczna i optyczna związków dwuetylenodwuaminowych 3-wartościowego chromu według Wernera.

«cis», które mają się do siebie tak, jak obraz do odbicia zwierciadlanego. Budowa tych izomerów optycznych uwidoczniła jest na rycinie 159. ☒

☒ *D. Budowa kryształów.* Istnienie wiązań skoordynowanych przejawia się już w najprostszy sposób w budowie kryształów, jak to zauważył Werner. Rozważmy, jako przykład, budowę najprostszego kryształu chlorku sodu, zilustrowaną na załączonym rysunku 160. Chlorek sodu krystalizuje, jak wiadomo, w postaci prawidłowych sześciątów i posiada t. zw. «siatkę jonową», t. j. taką, której węzły zajęte są przez poszczególne jony  $\text{Cl}'$  i  $\text{Na}'$ . Jeżeli weźmiemy pod uwagę jeden z jonów, znajdujących się w samym środku podanej siatki krystalicznej (oznaczony na rysunku literą X), to łatwo

zauważymy, że jon ten jest związany z sześcioma sąsiednimi jonami o odwrotnym ładunku. Cztery jony, sąsiadujące z jonem X, znajdują się w płaszczyźnie poziomej i zajmują wierzchołki kwadratu, — dwa inne znajdują się na linii pionowej, t. j. nad i pod jonem X w jednakowych odległościach. Widzimy więc, że kation X wraz z sześcioma przyległymi anionami tworzy zespół, podobny do zespolonego kationu chromu i posiadający, podobnie jak ten ostatni, budowę prawidłowego ośmiościanu. W ten sposób teoria Wernera znajduje niejako bezpośrednie potwierdzenie w budowie jonowej siatki kryształu. ☒



Rys. 160.

Siatka jonowa kryształu NaCl: czarne kółeczka oznaczają kationy Na<sup>+</sup>, białe kółeczka — aniony Cl<sup>-</sup>.

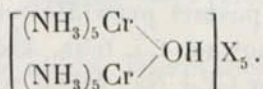
ośmiościanu. W ten sposób teoria Wernera znajduje niejako bezpośrednie potwierdzenie w budowie jonowej siatki kryształu. ☒

☒ *E. Wielordzeniowe chromiaki.* Dotąd mówiliśmy przezważnie o *jednordzeniowych* zespolonych związkach chromu, t. j. o takich związkach, których cząsteczki zawierają po jednym tylko atomie chromu. Poza tem istnieją jednak związki *wielordzeniowe*, zawierające po kilka atomów chromu w cząsteczce.

Są one związane pomiędzy sobą zwykle atomami tlenu albo rodnikami wodorotlenowemi. ☒

☒ Wielordzeniowe zespolone związki chromu zostały odkryte już w r. 1882 przez Jörgensena, którego możemy uważać za bezpośredniego poprzednika A. Wernera, twórcy teorii związków zespolonych. Sole te posiadają charakterystyczne zabarwienia, podobne do zabarwienia jednordzeniowych chromiaków. Nazwy pochodzą zwykle od ich barwy. ☒

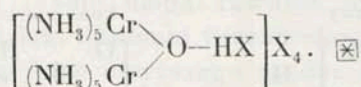
☒ Przez utlenianie roztworów dwuwartościowego chromu w nadmiarze amonjaku powstają sole *rodochromowe*, zabarwione w roztworze obojętnym na czerwono. Werner przypisuje im następujący wzór:



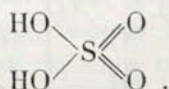
W obecności ługu potasowego albo sodowego roztwór rodosoli niebieszczeje, a po pewnym czasie zabarwia się na kolor



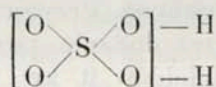
karmazynowo-czerwony. Z tego roztworu krystalizuje sól erytrochromowa, posiadająca podług Wernera wzór następujący:



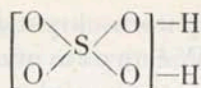
⊗ *F. Budowa kwasów tlenowych według Wernera.* Teorja Wernera może być zastosowana nawet do prostych kwasów tlenowych, które dotąd rozpatrywaliśmy jako związki, powstałe wskutek działania wiązań biegunowych. Kwasowi siarkowemu,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  przypisaliśmy w tomie I (str. 452) wzór:



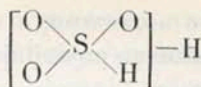
Wiemy jednak, że kwas ten nie odszczepia grupy wodorotlenowej, OH, lecz jony  $\text{H}^+$ . Wiemy dalej, że 4 atomy tlenu, zawarte w cząsteczce  $\text{H}_2\text{SO}_4$  niczem się od siebie nie różnią (choć ze wzoru powyższego wynika, że posiadamy dwa atomy tlenu wolnego i dwa atomy tlenu wodorotlenowego). Z drugiej strony jest oczywiste, że możemy wytworzyć kwas siarkowy przez połączenie dwóch cząsteczek obojętnych, mianowicie  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , z których każda, sama przez się, jest już związkiem nasyconym. Stosując więc teorię Wernera do kwasu siarkowego, możemy przypisać mu następujący wzór:



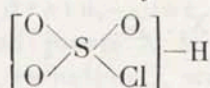
We wzorze tym obojętna cząsteczka  $\text{SO}_3$  połączona jest z dwuwartościowym anjonem  $\text{O}''$  i tworzy dwuwartościowy anjon. Jakie są zalety tego wzoru? Przedewszystkiem wszystkie 4 atomy tlenu są tu równoważne, co odpowiada rzeczywistemu ich zachowaniu się podczas podstawiania. Pozatem możemy w nader prosty sposób wyprowadzić z powyższego wzoru wszystkie inne pochodne kwasu siarkowego, zarówno jak i kwasy zespolone i wielokwasy. Otrzymujemy przez podstawianie na miejsce tlenu innych pierwiastków następujący szereg kwasów, zawierających siarkę w jądrze centralnem:



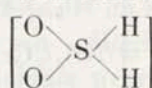
kwas siarkowy



kwas siarkawy

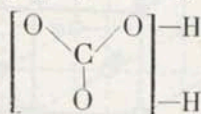


kwas chlorosulfonowy

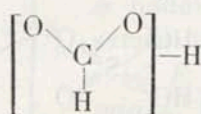


kwas sulfinowy

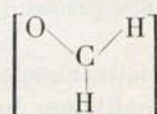
W podobny sposób możemy wyrazić wzory strukturalne innych kwasów i wogóle związków, zawierających metaloidy w jądrze centralnym. Dla związków węgla np. otrzymujemy następujący szereg:



kwas węglowy

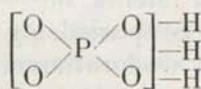


kwas mrówkowy

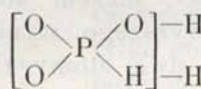


aldehyd mrówkowy

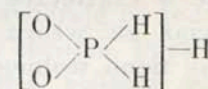
Kwasy, zawierające fosfor, możemy wyrazić zapomocą następujących wzorów:



kwas fosforowy



kwas fosforawy



kwas podfosforawy. ☒

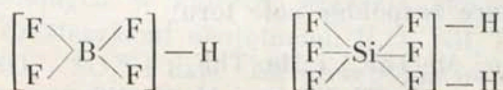
☒ We wszystkich powyższych wzorach pojedyncze atomy tlenu związane są zapomocą pojedynczych wiązań skoordynowanych z centralnym atomem metaloidu. Są więc one rozpatrywane z punktu widzenia teorii koordynacyjnej jako pierwiastki jednowartościowe. Przytoczone powyżej wzory kwasów otrzymaliśmy przez dodanie jednej cząsteczki  $\text{H}_2\text{O}$  do cząsteczki tlenku metaloidów (t. zw. bezwodnika kwasowego). Wiemy jednak, że możemy przyłączyć do cząsteczki bezwodnika kilka cząsteczek wody. Oprócz normalnego kwasu siarkowego  $\text{H}_2\text{SO}_4$  znamy kwasy:  $\text{H}_4\text{SO}_5$  i  $\text{H}_6\text{SO}_6$ . Podług Miolatiego nasycone kwasy zawierają zawsze sześć cząsteczek tlenu w jednej cząsteczce kwasu, co odpowiada koordynacyjnej liczbie sześć, która przejawia się w większości związków zespolonych (por. to, co powiedziano wyżej o chromiakach i innych zespolonych związkach chromu). W ten sposób otrzymujemy następujące kwasy »normalne»:  $[\text{PO}_6]\text{H}_7$ ,  $[\text{JO}_6]\text{H}_5$ ,  $[\text{SiO}_6]\text{H}_8$ ,  $[\text{BO}_6]\text{H}_9$ . ☒

☒ G. Budowa anjonów zespolonych. Nietylko tlenki me-



taloidów czyli bezwodniki kwasów mogą przyłączać po jednej albo po kilka cząsteczek wody. Inne związki nasycone, np. fluorki, chlorki i sole mogą również przyłączać cząsteczki soli i kwasów dzięki istnieniu wiązań skoordynowanych. Jeżeli otrzymane połączenia »wyższego rzędu« są trwałe w roztworze wodnym, wówczas otrzymujemy w roztworze zamiast »prostych« anjonów kwasów anjony zespolone. ☒

☒ Najprostsze związki zespolone powstają przez przyłączenie kwasów chlorowcowodorowych do związków chlorowcowych metaloidów i pierwiastków amfoterycznych. W szczególności kwas fluorowodorowy, HF posiada mocną tendencję przyłączania się do fluorków. Wiemy np., że fluorek boru łączy się z fluorowodorem, tworząc kwas borofluorowodorowy,  $\text{HBF}_4$ . Podobnie fluorek krzemu tworzy kwas krzemofluorowodorowy,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ . Możemy napisać wzory strukturalne tych związków zespolonych na podstawie teorii Wernera, przyjmując, że bor posiada liczbę koordynacyjną równą 4, a krzem — 6:



W ten sposób otrzymujemy anjony zespolone: w pierwszym przypadku jednowartościowy anjon  $[\text{BF}_4]'$ , w drugim zaś — dwuwartościowy anjon  $[\text{SiF}_6]''$ . W jeszcze wyższym stopniu posiadają tę własność przyłączania fluorowodoru i tworzenia anjonów zespolonych analogi krzemu z drugiej podgrupy: Ti, Zr i Hf. Podobnie w podgrupach grupy V i VI, t. j. wśród wanadowców i chromowców przebiega w znacznym stopniu owa tendencja do tworzenia anjonów zespolonych, — o czym przekonał się w poprzednich rozdziałach. ☒

☒ Oprócz anjonów chlorowców (a więc  $\text{F}'$ ,  $\text{Cl}'$ , w mniejszym zaś stopniu  $\text{Br}'$  i  $\text{J}'$ ) tę samą zdolność wstępowania do jądra centralnego i nasycania wiązań skoordynowanych centralnego atomu posiadają również anjony innych kwasów, w szczególności kwasów siarkowego  $\text{SO}_4''$ , kwasu węglowego  $\text{CO}_3''$ , kwasu szczawowego,  $\text{C}_2\text{O}_4''$  i innych. Tworzą one zespolone jony siarczano-kwasowe, węglano-kwasowe, szczawiano-kwasowe i inne. ☒

☒ Jako przykład przytoczymy kwasy zespolone tytanowców: przez połączenie czterochlorku tytanu,  $\text{TiCl}_4$  z kwa-

sem chlorowodorowym lub fluorowodorowym otrzymujemy kwasy: *chlorotytanowy*,  $H_2[TiCl_6]$  i *fluorotytanowy*,  $H_2[TiF_6]$ , z których wyprowadzają się ich sole, t. j. *chlorotytaniany* i *fluorotytaniany*:  $Me_2[TiCl_6]$  i  $Me_2[TiF_6]$ . W podobny sposób przyłącza się kwas szczawiowy i tworzy *szczawiantytaniany* o wzorze ogólnym:  $Me_2[TiO(C_2O_4)_2]$ . ☒

☒ Zespólone anjony *cyrkonu* posiadają skład podobny do anjonów zespolonych tytanianów. Znamy więc związki następujące:

*chlorocyrkoniany*:  $Me_2[ZrCl_6]$ ;

*fluorocyrkoniany*:  $Me_2[ZrF_6]$  i  $Me_4[ZrF_8]$ ;

*siarczanocyrkoniany*:  $Me_2[Zr(SO_4)_3]$  i  $Me_4[Zr(SO_4)_4]$ ;

*szczawianocyrkoniany*:  $Me_4[Zr(C_2O_4)_4]$  i  $Me_4[ZrO(C_2O_4)_3]$ . ☒

☒ Tor, ostatni pierwiastek, należący do podgrupy tytanowców, posiada również zdolność tworzenia anjonów zespolonych, jakkolwiek jest on sam przez się pierwiastkiem metalicznym, niezdolnym do tworzenia kwasów i anjonów »prostych«. Znane są następujące zespolone sole toru:

*fluorotorany*:  $Me[ThF_5]$  i  $Me_2[ThF_6]$ ;

*azotanotorany*:  $Me_2[Th(NO_3)_6]$  i  $Me[Th(NO_3)_5]$ ;

*siarczanotorany*:  $Me_2[Th(SO_4)_3]$ ,  $Me_4[Th(SO_4)_4]$  i  $Me_8[Th(SO_4)_6]$ ;

*węglanotorany*:  $Me_6[Th(CO_3)_5]$ . ☒

☒ Liczne przykłady kwasów zespolonych znajdujemy wśród pochodnych *wanadowców*. Sam *wanad* tworzy takie sole zespolone zarówno w stanie 2-, 3-, 4- jak i 5-wartościowym:

*siarczanopodwanadyny* i *cjanopodwanadyny*:  $Me_2[V(SO_4)_2]$ ,  $Me_4[V(CN)_6]$ ;

*fluorowanadyny*:  $Me_2[VF_5]$ ;

*siarczanowanadyny*:  $Me[V(SO_4)_2]$ ;

*szczawianowanadyny*:  $Me_3[V(C_2O_4)_3]$ ;

*cjanowanadyny*:  $Me_3[V(CN)_6]$ . ☒

☒ Podobne związki zespolone tworzą *niob* i *tantal*. Jako przykłady przytoczymy tutaj:

*chloroniobany*:  $Me[NbOCl_4]$  i  $Me_2[NbOCl_5]$ ;

*fluoroniobany*:  $Me_2[NbO.F_5]$  i  $Me_3[NbO.F_6]$ ;

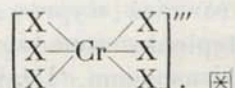
*szczawianoniobany*:  $Me_3[NbO(C_2O_4)_3]$ ;

*fluorotantalany*:  $Me[TaF_6]$ ,  $Me_2[TaF_7]$  i  $Me_3[TaF_8]$ . ☒

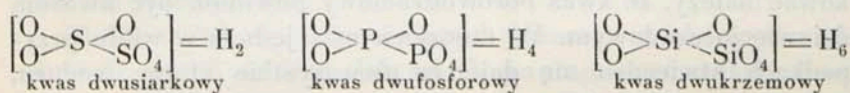


⊗ Niektóre związki zespolone dają się wyrazić na podstawie założenia, że liczba koordynacyjna atomu centralnego równa się 6. Otrzymujemy w takich przypadkach jeden wspólny »szereg graniczny« związków nasyconych, w którym anjony stopniowo zastępują cząsteczki obojętne  $\text{NH}_3$  lub  $\text{H}_2\text{O}$ , zawarte w sferze centralnej zespołu. ⊗

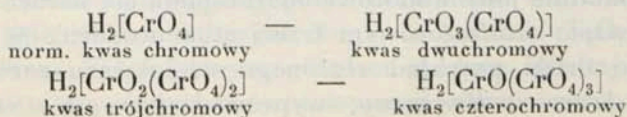
⊗ Jako przykład przytoczymy tutaj kwasy zespolone chromu o wzorze ogólnym  $\text{H}_3\text{CrX}_6$  (gdzie X oznacza anjon kwasowy), o których już była mowa w niniejszym rozdziale na str. 553. Związki te otrzymaliśmy przez zastąpienie cząsteczek obojętnych  $\text{H}_2\text{O}$  albo  $\text{NH}_3$  w zespolonych związkach chromu przez anjony kwasowe X. Ich wzór strukturalny odpowiada więc liczbie koordynacyjnej sześć i przedstawia się jak następuje:



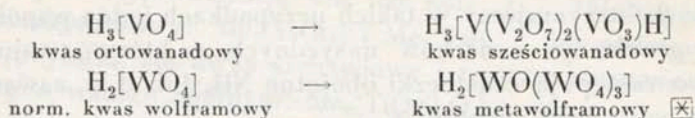
⊗ H. Wielokwasy (polikwasy). Dotąd mówiliśmy o takich związkach zespolonych, w których wiązania skoordynowane nasycone były cząsteczkami obojętnymi:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  i t. p. albo anjonami  $\text{Cl}'$ ,  $\text{NO}_3'$ ,  $\text{SO}_4''$  i t. p. Na szczególną uwagę zasługują te związki, w których do jądra centralnego wstępują na miejsce cząsteczek obojętnych cząsteczki bezwodników kwasowych. Jeżeli ów bezwodnik kwasowy jest tlenkiem pierwiastka centralnego, wchodzącego w skład jądra, wówczas otrzymujemy anjony, zawierające kilka atomów pierwiastka kwasowego. Znamy już takie związki z poprzednich rozdziałów, np. kwas dwusiarkowy, dwufosforowy, dwukrzemowy i inne. W związku z teorią Wernera możemy teraz podać ich wzory strukturalne:



W szczególności wanad, wolfram, molibden i chrom wykazują zdolność tworzenia »wielokwasów«, zawierających po kilka atomów pierwiastka centralnego w cząsteczce. Jako przykład przytoczymy tutaj szereg kwasów wielochromowych:



W podobny sposób wyprowadzamy następujące *wielokwasy wanadu i wolframu*:



⊗ »Wielokwasy« te są często nieznanne w stanie wolnym, są one bowiem naogół nietrwałe. Znane są jednak ich sole, krystalizujące zazwyczaj w dobrze wykształconych kryształach z roztworów wodnych. ⊗

⊗ 1. *Wielokwasy złożone (heteropolikwasy)*. Złożone wielokwasy, zawierające dwa pierwiastki kwasowe w zespole anjonowym, jak np. kwas fosforomolibdenowy, wanadowolframowy i inne, dają się również wyprowadzić ze wzorów wernerowskich przez zastąpienie atomów tlenu w zespole wewnętrznym rodnikami kwasowymi. I tutaj weźmiemy również za punkt wyjścia liczbę koordynacyjną: sześć. Dlatego za wzory zasadnicze uważać będziemy te kwasy, które zawierają sześć atomów tlenu w cząsteczce. Np. »normalny« kwas borowy posiadać będzie z tego względu wzór zasadniczy:  $\text{H}_9[\text{BO}_6]$  t. j.  $(\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}_2\text{O})$ . ⊗

⊗ Otóż w owym »normalnym« kwasie borowym podstawiamy na miejsce każdego atomu tlenu anjon kwasu dwuwolframowego,  $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ . W ten sposób otrzymujemy wzór kwasu borowolframowego:  $\text{H}_9[\text{B}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ . Ponieważ bor jest trójwartościowy, przeto przez związanie atomu boru z sześcioma atomami dwuwartościowego tlenu otrzymujemy zespół dziewięciowartościowy. Odpowiada temu zawartość 9 atomów wodoru w zewnętrznej sferze cząsteczki kwasu. Stąd też wnioskować należy, że kwas borowolframowy powinien być kwasem dziewięciozasadowym. W rzeczywistości jednak w wielu przypadkach stwierdzić się daje, że niewszystkie atomy wodoru, wchodzące w skład kwasu złożonego, mogą być zastąpione przez atomy metali, t. j. że nie wszystkie odszczepiają się w postaci katjonów. Ten fakt nie przeczy jednak teorii, wiemy bowiem z poprzednich przykładów, że w kwasach wielozasadowych ostatnie jony wodorowe odszczepiają się bardzo trudno (np. w kwasie ortofosforowym trzeci atom wodoru). ⊗

⊗ Jako drugi przykład złożonego wielokwasu rozważymy tu kwas *krzemowolframowy*, wyprowadzający się z »normal-

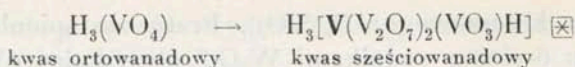


nego« kwasu krzemowego:  $H_8[SiO_6]$ . Przez zastąpienie 6-ciu atomów tlenu 6-cioma rodnikami  $W_2O_7$ '' otrzymujemy ośmiowartościowy kwas  $H_8[Si(W_2O_7)_6]$ , którego sól potasowa jest znana i otrzymuje się przez rozpuszczanie kwasu krzemowego w kwaśnych roztworach wolframanu potasu. ☒

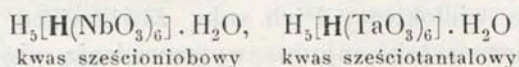
☒ Złożone wielokwasy i ich sole, zawierające fosfor, jako centralny pierwiastek anjonu, wyprowadzają się z »normalnego« kwasu fosforowego:  $H_7[PO_6]$ . Ponieważ fosfor jest pięciowartościowy, a sześć atomów tlenu odpowiada 12 wartościom, przeto zespół anjonowy powinien być siedmiowartościowy, co zgadza się z ilością atomów wodoru, wchodzących w skład cząsteczki tego kwasu. Przez zastąpienie atomów tlenu rodnikami kwasu dwumolibdenowego:  $Mo_2O_7$ '' otrzymujemy kwas *fosforomolibdenowy*, posiadający wzór:  $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$ . Znana jest amonowa sól tego kwasu, powstająca podczas działania fosforanów na molibdenian amonu w obecności mocnego kwasu azotowego i będąca produktem charakterystycznej reakcji na kwas fosforowy (por. str. 562). Podczas tej reakcji wydziela się *fosforomolibdenian amonu* w postaci drobnych, dobrze wykształconych kryształów o składzie:  $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] \cdot 4H_2O$ . Podobny skład posiada kwas *fosforowolframowy* i jego sole czyli *fosforowolframiany*. Powstaje on przez zastąpienie atomów tlenu w normalnym kwasie fosforowym anjonami kwasu dwuwolframowego i posiada wzór:  $H_7[P(W_2O_7)_6]$ . Oprócz anjonów kwasu dwumolibdenowego i dwuwolframowego wchodzi często w skład anjonów zespolonych anjony prostych kwasów:  $MoO_4$ '',  $WO_4$ '',  $VO_3$ ' i inne, a także bezwodniki tych kwasów,  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$  i  $WO_3$ . Z drugiej strony centralny atom fosforu może być zastąpiony przez równoważny atom arsenu lub wanadu. ☒

☒ Opierając się na powyższych wzorach wielokwasów złożonych, nowsi autorzy, jak np. Copaux, wyprowadzają z nich wzory wielokwasów, zawierających tylko jeden pierwiastek kwasowy w zespole anjonów, np. wzory kwasu metawolframowego i złożonych kwasów wanadu, niobu i tantalum. ☒

☒ Kwas sześciowanadowy,  $H_4V_6O_{17}$  wyprowadza się z kwasu ortowanadowego,  $H_3[VO_4]$  przez zastąpienie 4-ch atomów tlenu w kwasie ortowanadowym 2-ma rodnikami  $(V_2O_7)_2$ , jednym rodnikiem  $VO_3$  i jednym atomem wodoru. Na tej podstawie przypisujemy kwasowi sześciowanadowemu następujący wzór strukturalny:



$\boxtimes$  Kwasy sześcioniobowy i sześciotantalowy:  $\text{H}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$  i  $\text{H}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19}$  możemy wyrazić w następujący sposób:

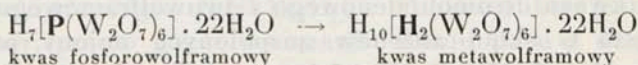


W tych wzorach wodór zastępuje więc »atom centralny« pierwiastka kwasowego.  $\boxtimes$

$\boxtimes$  Wśród kwasów wolframu najprostszy wzór posiada kwas *metawolframowy*:  $\text{H}_2(\text{W}_4\text{O}_{13})$ . Wzór strukturalny tego kwasu wyprowadzamy ze wzoru kwasu wolframowego,  $\text{H}_2[\text{WO}_4]$  przez zastąpienie 3-ch atomów tlenu 3-ma rodnikami  $\text{WO}_4$ :

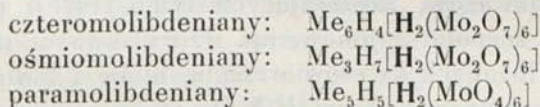


*Metawolframiany* jednak, posiadają skład:  $\text{Me}_{10}[\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$  i są izomorficzne z krzemowolframianami:  $\text{Me}_4\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ . Z analogii tych związków wynika, że dwa atomy wodoru działają w zespole metawolframianów tak, jak centralne atomy krzemu, boru albo fosforu. W rzeczywistości sam kwas metawolframowy jest izomorficzny z kwasem fosforowolframowym. Opierając się na tem, Copaux przypisuje mu wzór następujący:



Parawolframiany posiadają wzór ogólny  $\text{Me}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$ . Ich wzór strukturalny przedstawić możemy w następujący sposób:  $\text{Me}_6[\text{W}(\text{WO}_4)_6]$ .  $\boxtimes$

$\boxtimes$  *Sole wielokwasów molibdenu* dają się ująć zapomocą następujących wzorów:



Zwykły molibdenian amonu, znajdujący się w handlu i używany jako odczynnik na kwas fosforowy, jest właściwie »paramolibdenianem« i posiada wzór, odpowiadający ostatniemu z przytoczonych wyżej schematów:  $(\text{NH}_4)_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{MoO}_4)_6]$ .  $\boxtimes$



## XIV. MANGANOWCE.

### 1. M A N G A N, Mn.

*A. Stanowisko w układzie.* Mangan był jedynym pierwiastkiem metalicznym, należącym do grupy VII-ej układu perjodycznego. Jego analogi: mazur, odpowiadający liczbie porządkowej 43, oraz ren o liczbie porządkowej 75 zostały wykryte dopiero w r. 1925 przez Waltera Noddacka i Idę Tacke-Noddackową. Od chlorowców, występujących przeważnie jako pierwiastki jednowartościowe, mangan różni się przede wszystkim tem, że nigdy nie występuje jako pierwiastek jednowartościowy. Podobieństwo jego do chlorowców przejawia się jedynie w istnieniu siedmiotlenku  $Mn_2O_7$ , analogicznego do tlenków  $Cl_2O_7$  oraz  $J_2O_7$ . Od siedmiotlenku wywodzi się kwas nadmanganowy  $HMnO_4$ , odpowiednik kwasów nadchlorowego  $HClO_4$  oraz nadjodowego  $HJO_4$ , którego sole — nadmanganiany — są izomorficzne z nadchloranami i nadjodanami.

W związkach swych mangan występuje jako pierwiastek 2-, 3-, 6- oraz 7-miowartościowy. Związki 2-wartościowego manganu wykazują duże podobieństwo do związków żelazawych i chromawych, związki manganu 3-wartościowego — do związków żelazowych, chromowych oraz glinowych, wreszcie związki 6-wartościowego manganu, zwłaszcza kwas manganowy  $H_2MnO_4$  i jego sole wykazują duże podobieństwo do kwasu chromowego i siarkowego oraz ich soli, tembardziej, że manganiany są izomorficzne z odpowiedniami chromianami i siarczanami. Zależnie przeto od wartościowości manganu, związki jego wykazują podobieństwo do związków różnych pierwiastków, przede wszystkim żelaza i chromu.

*B. Historia.* Dwutlenek manganu  $MnO_2$ , występujący jako minerał piroluzyt, znany był już w zamierzchłej starożytności jako środek, służący do odbarwiania szkła. Uważano go jednak powszechnie za rudę żelazną, i dopiero Scheele oraz Bergman wykazali w r. 1774, że jest on tlenkiem nieznanego dotąd metalu, wyodrębnionego przez Gahna dopiero w r. 1807.

*C. Występowanie.* Mangan należy do pierwiastków dość rozpowszechnionych, skorupa ziemska zawiera bowiem 0,08% Mn.