

jest trudnorozpuszczalny w wodzie, natomiast, podobnie jak wodorotlenek glinu, rozpuszcza się zarówno w roztworach kwasów, jak i w roztworach wodorotlenków potasowców.

B. Ind towarzyszy, podobnie jak gal, cynkowi w jego rudach. Został on odkryty zapomocą analizy widmowej przez Reicha i Richtera w r. 1863 we freiberskiej blendzie cynkowej. Nazwę otrzymał od własności barwienia płomienia bunsenowskiego na kolor indygowo-niebieski. Jest to metal szarobiały o ciężarze właściwym $d = 7,25$, topi się w temperaturze 155° . W zwykłej temperaturze nie zmienia się na powietrzu, w temperaturze podwyższonej utlenia się na żółty tlenek In_2O_3 , który w wysokiej temperaturze traci część swego tlenu, zamieniając się na tlenek In_3O_4 (obojętny).

Wodorotlenek indu, $\text{In}(\text{OH})_3$ wykazuje duże podobieństwo do wodorotlenku glinu, różni się jednak odeń tem, że rozpuszcza się w stężonych roztworach amoniaku. Ind tworzy sole trzech typów InX , InX_2 oraz InX_3 , z których wszakże najtrwalsze są sole typu najwyższego InX_3 . Wszystkie te sole naogół nie krystalizują.

8. T A L.

Tal, podobnie jak dwa poprzednie pierwiastki, został wykryty zapomocą analizy widmowej przez Crookesa w r. 1871 w szlamie, gromadzącym się podczas fabrykacji kwasu siarkowego na dnie komór ołowianych. Widmo talu wykazuje bardzo charakterystyczną jasną linię zieloną (5350\AA); wskutek tego sole jego barwią płomień gazowy na kolor zielony. W przyrodzie tal występuje przeważnie w postaci siarczków, towarzyszących siarczkom żelaza, chromu i cynku. Znaczne ilości talu, dochodzące do 0,3 a nawet i 0,5%, zawierają markazyty (FeS_2), na ziemiach polskich dość rozpowszechnione.

Wolny tal jest to metal szary, podobny do cynku; jest on jednak tak miękki, jak sód. Jego ciężar właściwy wynosi 11,8, a temperatura topnienia 302° . Gęstość pary talu w temperaturze 1700° odpowiada wzorowi Tl_2 ; jest to zatem wyjątkowy metal, którego cząsteczka składa się nie z jednego a z dwóch atomów. Na powietrzu utlenia się on już w zwykłej temperaturze na mieszaninę tlenków Tl_2O_3 oraz Tl_2O .

Tal rozpuszcza się łatwo w kwasie azotowym, trudniej w kwasie siarkowym, najwolniej zaś w kwasach chlorowcowodoro-

wych: HCl , HBr i HI , z którymi tworzy sole trudnorozpuszczalne w wodzie. Łączy się on bezpośrednio z chlorowcami już w zwykłej temperaturze. Podczas ogrzewania łączy się łatwo również z siarką, selenem i telurem, nie łączy się wcale z wodorem, azotem i dwutlenkiem węgla. Tal nie rozpuszcza się w ciekłym amoniaku.

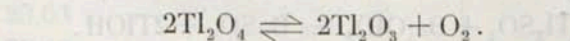
Tal tworzy dwa szeregi związków typów TlX oraz TlX_3 , zwanych związkami talawymi oraz talowymi. Związki jednowartościowe talu są pod wieloma względami podobne do związków metali pierwszej grupy, w szczególności do związków potasowców. Związki trójwartościowego talu są natomiast podobne do związków innych metali trzeciej grupy, np. do związków glinu.

⊗ Związki trójwartościowego talu ulegają łatwo redukcji na związki jednowartościowego talu. Odwrotna przemiana natomiast odbywa się tylko pod działaniem bardzo silnych środków utleniających, np. ozonu albo wody utlenionej. Pod wpływem tych silnych utleniaczy wodorotlenek jednowartościowego talu utlenia się np. na wodorotlenek trójwartościowego talu, zabarwiony na kolor brunatny. Na tem opiera się stosowanie $\text{Tl}(\text{OH})$ jako odczynnika na ozon i wodę utlenioną. Wszystkie sole talu są bardzo trujące. Działają one przede wszystkim na układ nerwowy i na organy trawienia oraz wywołują wypadanie włosów. ⊗

Związki jednowartościowego talu.

⊗ A. *Tlenek talawy*, Tl_2O . Jest to czarny proszek, bardzo higroskopijny. Topi się w temperaturze 300° . Stopiony działa silnie na szkło. Daje się łatwo zredukować do metalu za pomocą tlenku węgla. ⊗

⊗ B. *Nadtlenek talu*, TlO_2 otrzymany został przez Gallo i Cenni'ego za pomocą elektrolizy roztworu siarczanu talowego w wodzie. W podwyższonej temperaturze dysocjuje on na trójtlenek talowy, Tl_2O_3 i wolny tlen:



Prężności dysocjacji nadtlenku talu zostały oznaczone przez Centnerszwera i Trębaczewicza. Wyniki podane są w następującej tabelce:

TABLICA 83.

Prężność dysocjacji nadtlenu talu, Tl_2O_4 .

Temperatura: $t_d =$	350	454	478,5	505	532,5	552,5	573,5°C
Ciśnienie: $p_d =$	5	52	120	201	408	596	767 mm

⊗

⊗ Skład *nadtlenku*, Tl_2O_4 uwidocznia jego podobieństwo do nadtlenków metali alkalicznych: K_2O_4 , Rb_2O_4 i Cs_2O_4 . Posiada on barwę fioletowo-brunatną, jest bardzo higroskopijny i łatwo ulega odlenieniu w obecności SO_2 , kwasu szczawiowego, a nawet jodku potasu w kwaśnym roztworze. ⊗

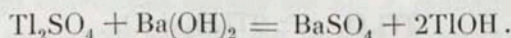
⊗ C. Siarkowódór osadza z obojętnych roztworów soli jednowartościowego talu czarny osad *siarczku talawego*, Tl_2S , który łatwo rozpuszcza się w kwasach i łatwo ulega utlenieniu:



Ze względu na łatworozpuszczalność siarczku talawego w kwasach do strącania ilościowego talu używa się siarczku amonu. ⊗

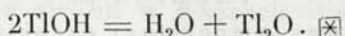
⊗ D. Kwasy chlorowcowodorowe strącają z roztworów soli jednowartościowych talu trudnorozpuszczalne osady *soli chlorowcowych*: $TlCl$, $TlBr$ i TlI . Sole te są podobne do chlorowcowych soli srebra. Są one np. światłoczułe, podobnie jak sole srebra. Rozpuszczają się również, jak te ostatnie, w tiosiarczanie sodu. Sole chlorowcowe talu różnią się jednak od soli srebra tem, że nie rozpuszczają się w amonjaku. Rozpuszczalność ich zmienia się w szeregu soli chlorowcowych jednowartościowego talu w podobny sposób, jak w szeregu soli srebrowych. Najłatwiej rozpuszczalny jest *chlorek talawy*, $TlCl$ (3 g $TlCl$ w litrze wody), najtrudniej *jodek*, TlI , który strąca się w postaci żółtego osadu po dodaniu jodku potasu do roztworów, zawierających jony Tl^+ i stosuje się ze względu na trudnorozpuszczalność do ilościowego oznaczania talu. ⊗

⊗ E. *Wodorotlenek talawy*, $Tl(OH)$ otrzymuje się przez zmieszanie równoważnych roztworów siarczanu talawego i wodorotlenku baru:



Po wyparowaniu otrzymanego roztworu krystalizuje wodzien $TlOH \cdot H_2O$ w postaci żółtych kryształów, łatworozpuszczalnych w wodzie. Roztwór $TlOH$ jest mocnym ługiem, posiada reakcję

alkaliczną i podobny jest ze względu na własności chemiczne do roztworów wodorotlenków potasowców. Pochłania on gwałtownie dwutlenek węgla z powietrza i wytrawia szkło i porcelanę podczas gotowania w naczyniach z tych materiałów. W 100° wodorotlenek talawy oddaje wodę i zamienia się na tlenek:



\boxtimes *F. Węglan talawy*, Tl_2CO_3 powstaje podczas przepuszczania dwutlenku węgla do roztworu wodorotlenku talawego. Z przesyconego roztworu krystalizuje on w błyszczących igiełkach, które topią się w 272°. Sól ta łatwo rozpuszcza się w wodzie, roztwór wodny zaś wykazuje reakcję alkaliczną, podobnie do węglanów potasowców.

Węglan talawy ulega łatwo dysocjacji:



\boxtimes Ponieważ tlenek talawy, Tl_2O , powstający wskutek dysocjacji, rozpuszcza się w stopionym węglanie talawym, przeto w równowadze biorą udział dwie fazy: jedna ciekła (roztwór Tl_2O w stopionym Tl_2CO_3) i jedna gazowa (CO_2). Zgodnie z regułą faz układ badany powinien więc być dwuzmienny, czyli: prężność dysocjacji powinna zależeć nie tylko od temperatury, ale również od zawartości Tl_2O w stopie. W rzeczywistości pomiary Centnerszvera i Krustinsona dowiodły, że w miarę postępu dysocjacji temperatura równowagi pod danym ciśnieniem stale wzrasta. Wynika to z tablicy 84. \boxtimes

\boxtimes

TABLICA 84.

Dysocjacja Tl_2CO_3 w mieszaninach z Tl_2O
podl. Centnerszvera i Krustinsona.

Zawartość Tl_2O w %	Ciśnienie w mm Hg	Temperatura dysocjacji
0%	760	367°
9,31%	„	377,5°
16,7%	„	382,5°
23,0%	„	391,5°
28,6%	„	400,5° \boxtimes

\boxtimes Jeżeli więc mamy czysty węglan talawy, to możemy mówić tylko o jego »początkowej prężności dysocjacji« w da-

nej temperaturze, albo o »początkowej temperaturze dysocjacji« pod danem ciśnieniem (podobnie jak mówimy o »początkowej temperaturze zamarzania« roztworów). Te właśnie dane zebrane są w tablicy 85. ☒

☒

TABLICA 85.

Początkowe temperatury dysocjacji Ti_2CO_3
podł. Centnerszvera i Krustinsona.

Ciśnienie CO_2 w mm Hg	Początkowa temperatura dysocjacji w ° C.
459 mm	352,5°
615 „	360,0°
697 „	364,0°
801 „	369,0°
808 „	360,3°
882 „	372,9°
934 „	375,4° ☒

☒ *G. Siarczan talawy*, Ti_2SO_4 można otrzymać przez rozpuszczenie talu w kwasie siarkowym. Krystalizuje on w układzie rombowym, jest izomorficzny z siarczanami potasowców i tworzy, podobnie jak K_2SO_4 , sól podwójną z siarczanem glinu o składzie $\text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, podobnym do składu aluinów; krystalizuje ona w tym samym układzie, co aluny potasowców. ☒

☒ *H. Azotan talawy*, TiNO_3 otrzymuje się przez rozpuszczanie talu w kwasie azotowym. Istnieje on w dwóch odmianach polimorficznych: heksagonalnej i prawidłowej: temperatura przemiany wynosi 142,5°. Topi się w 205°, w wyższej zaś temperaturze ulega dysocjacji na tlenek i NO_2 . ☒

☒ *I. Podobieństwo jednowartościowego talu do potasowców*, w szczególności zaś do potasu, rubidu i cezu przejawia się w tem, że sole talawe tworzą z jonami zespolonemi kwasu chloroplatynowego trudnorozpuszczalną sól: $\text{Ti}_2(\text{PtCl}_6)$, czyli *chloroplatynian talawy* (por. str. 106). ☒

Trójwartościowe związki talu.

☒ Sole talowe wyprowadzają się od wodorotlenku talowego $\text{Ti}(\text{OH})_3$, który w przeciwstawieniu do wodorotlenku talowego

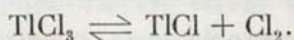
jest zasadą bardzo słabą. To też wszystkie sole talowe typu TlX_3 są w wodnych roztworach silnie shydrolizowane i wykazują skłonność do tworzenia soli złożonych. ☒

☒ *J. Tlenek talowy*, Tl_2O_3 powstaje podczas spalania talu w tlenie albo przez prażenie azotanu talowego. Jest to czarny proszek. Rozpuszcza się on w kwasach, tworząc sole trójwartościowego talu. Już w temperaturze 100° tlenek talowy zaczyna się rozkładać na Tl_2O i tlen. Ale rozkład zupełny odbywa się dopiero w temperaturze czerwonego żaru. ☒

☒ *K. Wodorotlenek talowy*, $Tl(OH)_3$ powstaje z soli trójwartościowego talu po dodaniu do ich roztworów amonjaku albo wskutek hydrolizy ich roztworów. Jest to brunatny osad, łatwo rozpuszczalny w kwasach. Traci on łatwo cząsteczkę wody i zamienia się w związek $TlO(OH)$, który zamienia się już podczas gotowania osadu z roztworem na bezwodnik: Tl_2O_3 . ☒

☒ *L. Trójchlorek talu*, $TlCl_3$ powstaje podczas przepuszczania chloru przez roztwór $TlCl$ aż do nasycenia roztworu chlorem. Krystalizuje on z roztworu w postaci soli uwodnionej $TlCl_3 \cdot 4H_2O$ w przezroczystych sześciokątnych tabliczkach. Sól ta, jakkolwiek bardzo hygroskopijna, traci wodę w próżni nad kwasem siarkowym i zamienia się na sól bezwodną, topiącą się już w 25° . Trójchlorek talu łatwo rozpuszcza się w wodzie, ulega jednak hydrolizie, szczególnie w rozcieńczonym roztworze, wydzielając brunatny koloidalny osad wodorotlenku talowego. Trwalsze są *sole zespolone* trójwartościowego talu, w których tal wchodzi w skład zespolonego anjonu, np. $K_3(TlCl_6)$ lub $K_2(TlCl_5 \cdot H_2O)$. ☒

☒ Trójchlorek talu zaczyna dysocjować już w temperaturze 40° na chlorek talawy i chlor:



W temperaturze 100° dysocjacja ta jest zupełna. ☒

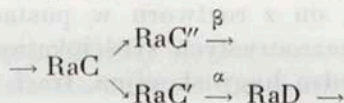
☒ *M. Również nietrwałe są inne chlorowcowe sole trójwartościowego talu: $TlBr_3$, trójbromek talu i TlI_3 , czyli trójjodek talu. Ten ostatni można otrzymać w postaci czarnego osadu przez dodanie jodku potasu do roztworu jakiegokolwiek soli trójwartościowego talu. Trójjodek talu jest izomorficzny z trójjodkiem potasu KJ_3 . To też trójjodek talu jest właściwie »wielojodkiem jednowartościowego talu« (podobnie do trój-*

jodku potasu, por. t. I, str. 392). Z nadmiarem jodku potasu powstaje sól zespolona $K(TlJ_4)$, w której tal jest trójwartościowy. ☒

☒ *N. Inne sole trójwartościowego talu są również nietrwałe, ulegają hydrolizie w wodnych roztworach i łatwo tworzą sole zespolone. W trójwartościowym talu zasadowe własności przejawiają się przeto znacznie słabiej, niż w talu jednowartościowym: pod tym względem tal trójwartościowy zbliża się do innych pierwiastków trzeciej grupy, tj. do glinu, galu i indu.* ☒

9. PROMIENIOTWÓRCZE IZOTOPY TALU.

☒ Izotopami talu są 3 pierwiastki promieniotwórcze: RaC'' , AcC'' i ThC'' . Najlepiej znany jest RaC'' . Fajans dowiódł w tym przypadku, że RaC'' powstaje jako produkt podwójnej przemiany, której ulega RaC . Jak wiemy (por. str. 275) w tem miejscu szeregu promieniotwórczego radu następuje rozgałęzienie:



Podczas podwójnej przemiany radu C 99,97% tego pierwiastka ulega przemianie na RaC' , a tylko pozostałe 0,03% RaC zamienia się na RaC'' . Rad C'' , jako izotop talu, jest podobny do niego we wszystkich własnościach fizycznych i chemicznych, różni się

☒

TABLICA 86.

Własności promieniotwórczych izotopów talu.

	RaC''	AcC''	ThC''
CieŜar atomowy	210	(207)	208
Promieniowanie	β, γ	β, γ	β, γ
Średni okres trwania . . .	2 min	6,8 min	4,47 min
Półokres trwania	1,38 min	4,71 min	3,1 min
Stała przemiany	$8,4 \cdot 10^{-3} \text{ sek}^{-1}$	$2,45 \cdot 10^{-3} \text{ sek}^{-1}$	$3,73 \cdot 10^{-3} \text{ sek}^{-1}$
Grupa układu okresowego .	III	III	III ☒

zaś tylko: a) ciężarem atomowym i b) własnościami promieniotwórczymi, a mianowicie zdolnością wysyłania promieni β . ☒

☒ Dwa inne izotopy talu, mianowicie aktyn C' i tor C'' są produktami rozgałęzienia w szeregach aktynu i toru: aktyn C' jest produktem przemiany aktynu C, tor C'' zaś jest produktem przemiany toru C. Stałe tych pierwiastków zebrane są w tablicy na str. 494. ☒

☒ Wszystkie trzy izotopy promieniotwórcze talu są bardzo krótkotrwałe. ☒

IX. PIERWIASTKI ZIEM RZADKICH.

LANTANOWCE.

1. WIADOMOŚCI OGÓLNE.

Nazwą »pierwiastków ziem rzadkich« obejmujemy zazwyczaj:

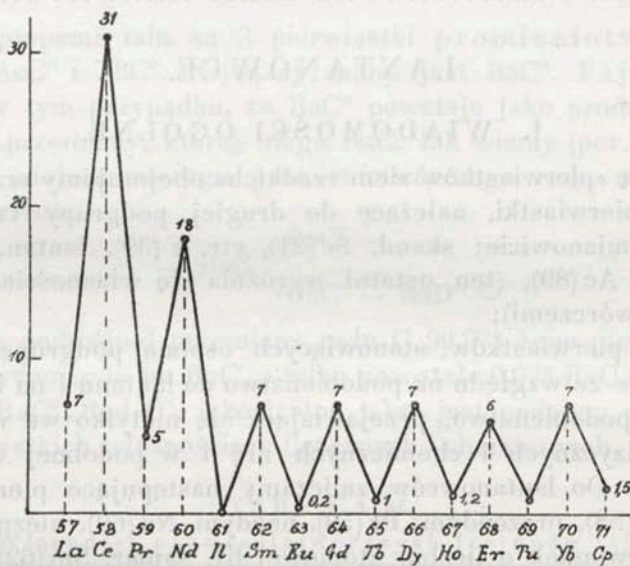
a) 4 pierwiastki, należące do drugiej podgrupy trzeciej grupy, mianowicie: skand, Sc(21), ytr, Y(39), lantan, La(57) i aktyn, Ac(89), (ten ostatni wyróżnia się własnościami promieniotwórczymi);

b) 14 pierwiastków, stanowiących osobną podgrupę »lantanowców« ze względu na podobieństwo do lantanu i na ich wzajemne podobieństwo, przejawiające się nie tylko we własnościach fizycznych i chemicznych ale i w podobnej budowie atomów. Do lantanowców zaliczamy następujące pierwiastki: cer, Ce(58), prazeodym, Pr(59), neodym, Nd(60), nieznany dotąd pierwiastek o liczbie atomowej 61, samar, Sm(62), europ, Eu(63), gadolin, Gd(64), terb, Tb(65), dysproz, Dy(66), holm, Ho(67), erb, Er(68), tul, Tu(69), yterb, Yb(70) i lutek, Lu(71). Wszystkie te pierwiastki stanowią grupę poziomą układu okresowego i zajmują miejsce pomiędzy lantanem (57) i niedawno odkrytym hafnem (72), należącym już do grupy czwartej.

☒ A. *Występowanie.* Pierwiastki ziem rzadkich odnajdujemy w pewnych, niezbyt często spotykanych minerałach w niewielu miejscach kuli ziemskiej, a mianowicie: na półwyspie Skandynawskim, na Uralu, — poza Europą zaś w Stanach Zjednoczonych A.P., w Ameryce Południowej (przeważnie w Brazylii) i w niektórych miejscowościach Australji. Wszystkie te pier-

wiastki występują zazwyczaj razem, w pewnych minerałach jednak dominują poszczególne z nich. Z tego względu minerały te dzieli się zazwyczaj na dwie grupy: na minerały cerytowe i ytrowe. Do cerytowych zaliczamy *ceryt*, *ortyt* i *monacyt*. ☒

☒ Ten ostatni zawiera fosforan »ziem cerytowych«, przeważnie ceryt, pozatem zaś nieznaczne ilości lantanu, prazeodymu, neodymu i samaru oraz około 5% toru. Monacyt jest obecnie głównym źródłem związków torowych i cerowych, używanych do »koszulek« żarowych w lampach gazowych. Z ytrowych minerałów najważniejszy jest gadolinit, zawierający oprócz tlenku ytru tlenki europu, gadolinu i terbu. Pozatem zaliczamy do



Rys. 152.

Zależność częstości występowania pierwiastków ziem rzadkich od ich liczb porządkowych.

tej grupy yterbit, zawierający yterb i lutece, samarskit, fergusonit i inne minerały, zawierające fosforany, niobany i tantalany ziem rzadkich. Jeżeli oznaczymy w układzie współrzędnych wzdłuż osi odciętych liczby porządkowe pierwiastków rzadkich, a wzdłuż osi rzędnych względną »częstość« ich występowania, obliczoną jako stosunek ilości atomów danego pierwiastka do ilości atomów ytru w minerałach ziem rzad-

kich, wówczas otrzymamy — zgodnie z wynikami badań Goldschmidta — łamaną linię, uwidocznioną na rys. 152. Z przebiegu linii tej wynika, że pierwiastki, których liczby porządkowe są parzyste, spotykają się w przyrodzie częściej, niż pierwiastki z nieparzystymi numerami. Zależność ta potwierdza w bardzo pogładowej formie zasadę Harkinsa wygłoszoną w r. 1917 dotyczącą rozpowszechnienia wszystkich pierwiastków na powierzchni naszej planety. ☒

B. Historia. W r. 1794 fiński chemik Gadolin odkrył w yterbicie, minerale, znalezionym przez szwedzkiego kapitana Arrheniusa, nową ziemię, która od nazwiska jego otrzymała miano gadolinitu. W minerale tym Ekeberg z Upsali wykrył następnie nowy pierwiastek, nazwany przezeń ytrem. Cer został odkryty w r. 1803 przez Klapprota i Berzeliusa w minerale, zwanym cerytem, występującym w Szwecji. Uczeń Berzeliusa Mosander wykrył w tym samym minerale w latach 1826-1841 dwa dalsze pierwiastki: lantan i dydym.

Wykrył on pozatem jeszcze dwa pierwiastki w yterbicie: terb i erb. Odkryty przez Mosandera dydym został następnie rozdzielony przez Auera von Welsbacha na dwa pierwiastki, które otrzymały nazwy neodymu i prazeodymu. Od czasu, gdy Bunsen przez wprowadzenie do nauki analizy widmowej stworzył nową metodę rozpoznawania pierwiastków, t. j. od r. 1880, badanie ziem rzadkich weszło w nową fazę rozwoju. Już w r. 1871 Mendelejew przewidział na podstawie odkrytego przezeń prawa okresowości ciężarów atomowych pierwiastków istnienie nowego pierwiastka 3-ej grupy swego układu. Pierwiastek ten Mendelejew nazwał ekaborem i przewidział dość dokładnie jego własności. W 8 lat później, t. j. w r. 1878 Nilson wydzielił z gadolinitu i euksenitu nowy pierwiastek, który nazwał skandem, i którego własności w zadziwiający sposób potwierdziły przewidywania Mendelejewa. W celu uwidocznienia zgodności pomiędzy własnościami hipotetycznego »ekaboru« i rzeczywistego »skandu« podajemy tabelkę 87 na str. 498.

Analiza widmowa doprowadziła też do odkrycia innych pierwiastków ziem rzadkich. W r. 1879 Lecoq de Boisbaudran odkrył w minerale, zwanym samarskitem samar, w r. 1880 zaś Marignac wydzielił z tego samego minerału gadolin. Prawie jednocześnie Cleve wydzielił z tlenku erbu dwa nowe

TABLICA 87.

Porównanie własności fizycznych i chemicznych
ekaboru i skandu.

Ekabor	Skand
<p>CieŜar atomowy: 44</p> <p>„ właściwy: większy od 3</p> <p>Tlenek: Ek_2O_3</p> <p>Tlenek, węglan i fosforan nie rozpuszczają się w wodzie ani w alkaljach; siarczan trudno rozpuszcza się w wodzie i tworzy siarczany podwójne izomorficzne z alunami.</p>	<p>CieŜar atomowy: 45,10</p> <p>„ właściwy: 4,57</p> <p>Tlenek: Sc_2O_3</p> <p>Tlenek, węglan i fosforan nie rozpuszczają się w wodzie ani w alkaljach; siarczan łatwo rozpuszcza się w wodzie, trudno natomiast w kwasie siarkowym. Tworzy siarczany podwójne nie izomorficzne z alunami.</p>

pierwiastki: tul i holm, a Lecoq de Boisbaudran w r. 1886—dysproz. Wreszcie Demarçay odkrył w 1896 r. europ, a w r. 1905 Urbain i Auer von Welsbach odkryli jednocześnie nowy pierwiastek, towarzyszący yterbowi. Pierwiastek ten posiada niestety dwie nazwy: francuzi i anglosasi nazywają go bowiem »lutecem«, podczas gdy Niemcy nadali mu nazwę »kasiopu«.

⊗ Odkrycia, niemal współczesne, tylu naraz nowych pierwiastków rzadkich połączone były z wielkimi trudnościami podczas ich wydzielania. Trudności te były wywołane wzajemnem podobieństwem chemicznem pierwiastków; to też nasuwać się mogło przypuszczenie, że liczba tych pierwiastków będzie jeszcze dalej rosła, w miarę ulepszania metod badania i rozdzielania pierwiastków rzadkich. Z drugiej zaś strony nie wiadano, w jaki sposób należy te tak podobne do siebie pierwiastki umieścić w układzie okresowym. Dopiero odkrycie reguły Moseley'a, podanej na str. 320, określiło w sposób jednoznaczny ogólną liczbę pierwiastków ziem rzadkich i miejsce każdego z nich w układzie okresowym. Jak wiemy, widmo »roentgenowskie« pierwiastka określa jego liczbę porządkową. Otóż pomiędzy lantanem, oznaczonym numerem 57, i tantalem, oznaczonym numerem 73, pozostaje 15 miejsc wolnych, z których 14 należy do pierwiastków »ziem rzadkich«, piętnaste zaś przypisano nieznanemu jeszcze podówczas pier-

wiastkowi IV-ej grupy z rodziny »tytanowców«. Okazało się wówczas, że w grupie ziem rzadkich było już znanych 13 pierwiastków. Nie zdołano wykryć do dziś pierwiastka z liczbą porządkową 61¹⁾. Wkrótce po odkryciu prawa Moseley'a Hevesy i Coster odkryli przy pomocy widma »roentgenowskiego« pierwiastek 72, który okazał się podobny do cyrkonu i został zaliczony do grupy IV. ☒

☒ *C. Metody rozdzielania.* Zasadniczym surowcem, używanym do otrzymywania ziem rzadkich, jest piasek monacytowy. Głównym produktem technicznym, otrzymywanym z tego surowca na wielką skalę, jest tlenek toru, używany do wyrabiania »koszulek« do lamp gazowych. Piasek monacytowy zawiera średnio nie więcej, niż 5% tlenku toru, — pozatem zaś około 60% ziem cerytowych i około 3—4% ziem ytrowych, które są produktami ubocznymi, powstającymi podczas fabrykacji tlenku i azotanu toru. ☒

☒ Przeróbka monacytu odbywa się w następujący sposób: piasek monacytowy ogrzewa się naprzód ze stężonym kwasem siarkowym. Podczas tej operacji tlenki ziem rzadkich zamieniają się na siarczany i przechodzą do roztworu. Kwas krzemowy natomiast pozostaje nierozpuszczony. Otrzymane w ten sposób siarczany ługuje się następnie zimną wodą (ponieważ w gorącej wodzie ulegają one hydrolizie) i wytrąca się z roztworu kwasem szczawiowym w postaci szczawianów. Następnie działa się na osad gorącym roztworem szczawianu amonu. W tych warunkach szczawian torowy przechodzi w sól zespoloną: szczawian amono-torowy, który rozpuszcza się w wodzie. Nierozpuszczalna reszta po wyprażeniu zamienia się na tlenki, zawierające »ziemie rzadkie«. ☒

☒ Ze względu na wielkie podobieństwo zachowania się tych ziem dalsze ich rozdzielanie spotyka się z bardzo poważnymi trudnościami. Ogólna metoda rozdziału polega w tym przypadku, podobnie jak w innych, na wielokrotnej cząstkowej krystalizacji. Urbain stosuje w tym celu krystalizację soli

¹⁾ W r. 1924 trzech amerykańscy uczeni, Harris, Yntema i Hopkins odkryli rzekomo w rzadkich ziemiach pierwiastek 61 i nadali mu nazwę »ilinu«, jednocześnie zaś Rolla i Fernandes ogłosili we Włoszech pracę o istnieniu tego samego pierwiastka, który nazwali »florentem«. Oba te odkrycia zostały jednak następnie zakwestjonowane bardzo poważnie. Sprawa istnienia pierwiastka 61 jest więc dotąd jeszcze nierozstrzygniętą.

podwójnych, zawierających nadmiar soli podwójnej azotanu bizmutu z azotanem magnezu: $2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Przytoczona tutaj sól podwójna bizmutu jest izomorficzna z solami podwójnymi azotanu magnezu z azotanami ziem rzadkich, posiadającymi skład podobny, i krystalizuje wraz z temi ostatnimi. Podczas cząstkowej krystalizacji owych soli podwójnych wydzielają się naprzód sole ziem »certytowych«, a następnie sole podwójne ziem ytrowych, łatwiej rozpuszczalne w wodzie. ☒

☒ W technice natomiast znajdują zastosowanie przeważnie »mieszaniny metali certytowych«, z wyjątkiem tlenku ceru stosowanego w możliwie czystej postaci do wyrobu »koszułek« auerowskich, jako dodatku do tlenku toru. Azotan ceru, zmieszany z azotanami innych ziem certytowych, wchodzi w skład »proszków błyskawicznych«, używanych w fotografii. Fluorek ceru używa się do nasycania węgla, do lamp łukowych: nadaje bowiem węglom tym zdolność wysyłania jasnego, zupełnie białego światła. Wreszcie mieszanina ceru metalicznego z żelazem i innymi domieszkami tworzy t.z.w. »kamienie« do zapalniczek. ☒

2. SKANDOWCE.

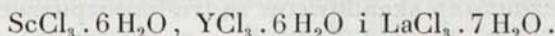
☒ A. *Metale*. Metale ziem rzadkich otrzymuje się zapomocą elektrolizy stopionych chlorków. Są one jednak ze względu na rzadkość materiałów i trudności otrzymania ich w stanie czystym dotąd mało zbadane. Najlepiej ze wszystkich czterech pierwiastków, należących do tej podgrupy, został dotąd zbadany lantan przez Muthmanna. Metal ten posiada biały połysk na świeżo obrobionych płaszczyznach, na powietrzu szybko pokrywa się warstwą tlenku i wodorotlenku, która chroni go od dalszego utlenienia, łatwo pali się w powietrzu i topi się w 826° . Łatwo łączy się z azotem, tworząc *azotek lantanu*, LaN , z wodorem zaś zaczyna łączyć się już w temperaturze 240° , poczem rozżarza się, tworząc *wodorek lantanu* o składzie LaH_3 o czarnym zabarwieniu. ☒

☒ B. *Tlenki*: Sc_2O_3 , Y_2O_3 i La_2O_3 przypominają swym składem inne tlenki metali trzeciej grupy, mianowicie tlenki glinowców. Ze względu jednak na zachowanie się chemiczne są one raczej, jak się zaraz o tem przekonamy, podobne do wapniowców.

Łatwo można je otrzymać przez prażenie wodorotlenków, azotanów lub szczawianów w postaci białych lekkich proszków, które łatwiej lub trudniej — zależnie od ciężaru atomowego — rozpuszczają się w kwasach mineralnych: najłatwiej rozpuszcza się tlenek lantanu (nawet w kwasach rozcieńczonych), — najtrudniej zaś tlenek skandu, szczególnie po uprzednim wyprażeniu. Z wodą łączą się, tworząc wodorotlenki, z wydzielaniem ciepła: tlenek lantanu »gasi się« nawet wodą, podobnie do tlenku wapnia. ☒

☒ *C. Wodorotlenki:* $\text{Sc}(\text{OH})_3$, $\text{Y}(\text{OH})_3$ i $\text{La}(\text{OH})_3$ różnią się od wodorotlenku glinu tem, że nie rozpuszczają się w ługu. Aczkolwiek słabo rozpuszczają się w wodzie, posiadają jednak silnie wyrażony charakter zasadowy. Otrzymujemy te wodorotlenki z roztworów soli wymienionych w nagłówku metali przez dodanie amonjaku lub ługu w postaci koloidalnych białych osadów. Zasadowy charakter występuje najwyraźniej w wodorotlenku lantanu, który przyciąga dwutlenek węgla z powietrza, a nawet wypiera amonjak z soli amonowych. ☒

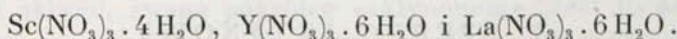
☒ *D. Sole chlorowcowe* są łatworozpuszczalne w wodzie, z wyjątkiem fluorków, które stracają się z roztworów soli przez dodanie kwasu fluorowodorowego. Fluorek skandu tworzy z nadmiarem fluorków rozpuszczalne sole zespolone, zwane fluoskandanami, np. $(\text{NH}_4)_3(\text{ScF}_6)$. Bezwodne chlorki otrzymuje się przez działanie chloru na mieszaniny tlenków z węglem w wysokiej temperaturze. Są one bardzo hygroskopijne i krystalizują z wodnych roztworów w postaci wodzianów:



W roztworach wodnych sole te ulegają hydrolizie: w największym stopniu chlorek skandu, w najmniejszym zaś chlorek lantanu:

sól w 1/10-n. roztw:	ScCl_3	YCl_3	LaCl_3
stopień hydrolizy	0,9	0,01	0,003% ☒

☒ *E. Azotany* krystalizują z wodnych roztworów również w postaci wodzianów:



Z azotanami potasowców tworzą one sole podwójne, dobrze krystalizujące. Podwójna sól lantanu o składzie:

