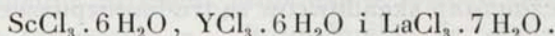


Łatwo można je otrzymać przez prażenie wodorotlenków, azotanów lub szczawianów w postaci białych lekkich proszków, które łatwiej lub trudniej — zależnie od ciężaru atomowego — rozpuszczają się w kwasach mineralnych: najłatwiej rozpuszcza się tlenek lantanu (nawet w kwasach rozcieńczonych), — najtrudniej 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. ☒

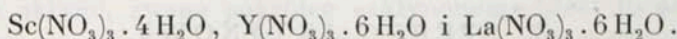
☒ *D. Sole chlorowcowe* są łatworozpuszczalne w wodzie, z wyjątkiem fluorków, które stracają się z roztworów soli przez dodanie kwasu fluorowodorowego. Fluorek skandu tworzy z nadmiarem fluorków rozpuszczalne sole zespolone, zwane fluoskandanami, np. $(\text{NH}_4)_3(\text{ScF}_6)$. Bezwodne chlorki 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:



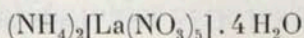
W roztworach wodnych sole te ulegają hydrolizie: w największym stopniu chlorek skandu, w najmniejszym zaś chlorek lantanu:

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:

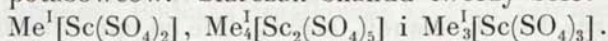


Z azotanami potasowców tworzą one sole podwójne, dobrze krystalizujące. Podwójna sól lantanu o składzie:

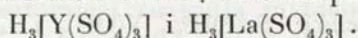


jest używana do oczyszczania lantanu zapomocą frakcjonowanej krystalizacji. ☒

☒ *F. Siarczany* są równie łatworozpuszczalne w wodzie, jak chlorki i azotany. Tworzą one sole zespolone z siarczanami potasowców. Siarczan skandu tworzy sole:



Roztwory tych soli źle przewodzą prąd elektryczny i nie wykazują reakcyj skandu, co dowodzi, że skand wchodzi w skład anjonów. Ytr i lantan tworzą sole zespolone kwasów:



Kwasy te otrzymane zostały w stanie wolnym. ☒

☒ *G. Węglany* są trudnorozpuszczalne w wodzie i osadzają się z roztworów soli po dodaniu węglanów potasowców w postaci krystalicznych wodzionów, które rozpuszczają się w nadmiarze węglanów potasowców, tworząc z nimi sole podwójne, np. $\text{K}[\text{La}(\text{CO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Podczas ogrzewania tracą one dwutlenek węgla i zamieniają się na tlenki: najłatwiej dysocjuje węglan skandu, najtrudniej węglan lantanu. ☒

☒ *H. Octany* lantanowców są łatworozpuszczalne w wodzie. Po dodaniu amonjaku z roztworów wydzielają się zasadowe octany w postaci koloidalnej. Na tem polega bardzo czuła reakcja na lantan. Do roztworu, zawierającego jony La^{+++} , dodaje się roztworu octanu sodu, a następnie roztworu jodu w jodku potasu. Powstający koloidalny osad zasadowego octanu lantanu adsorbuje jod i zabarwia się na błękitno. Dodanie amonjaku i ogrzewanie przyspiesza tę reakcję. ☒

☒ *I. Szczawiany* skandowców są trudnorozpuszczalne w wodzie i wytrącają się z obojętnych, a nawet ze słabo kwaśnych roztworów po dodaniu kwasu szczawiowego. Szczawiany skandu i ytru rozpuszczają się w stężonych roztworach szczawianów potasowców i amonu, z którymi tworzą sole podwójne, np. $\text{K}_3[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Szczawian lantanu natomiast nie tworzy soli podwójnych i dlatego nie rozpuszcza się na zimno w roztworze szczawianu amonu. ☒

3. SZEREG AKTYNOWY.

☒ *A. Historia.* Wkrótce po odkryciu radu w blendzie smo-listej został odkryty aktyn. Odkrycia tego dokonali niezależnie od siebie Debierne i Giesel, badając osad grupy »trze-

ciej«, strącany amonjakiem z roztworu, otrzymanego przez rozpuszczenie blendy, i zawierający oprócz wodorotlenku żelaza pierwiastki ziem rzadkich. ☒

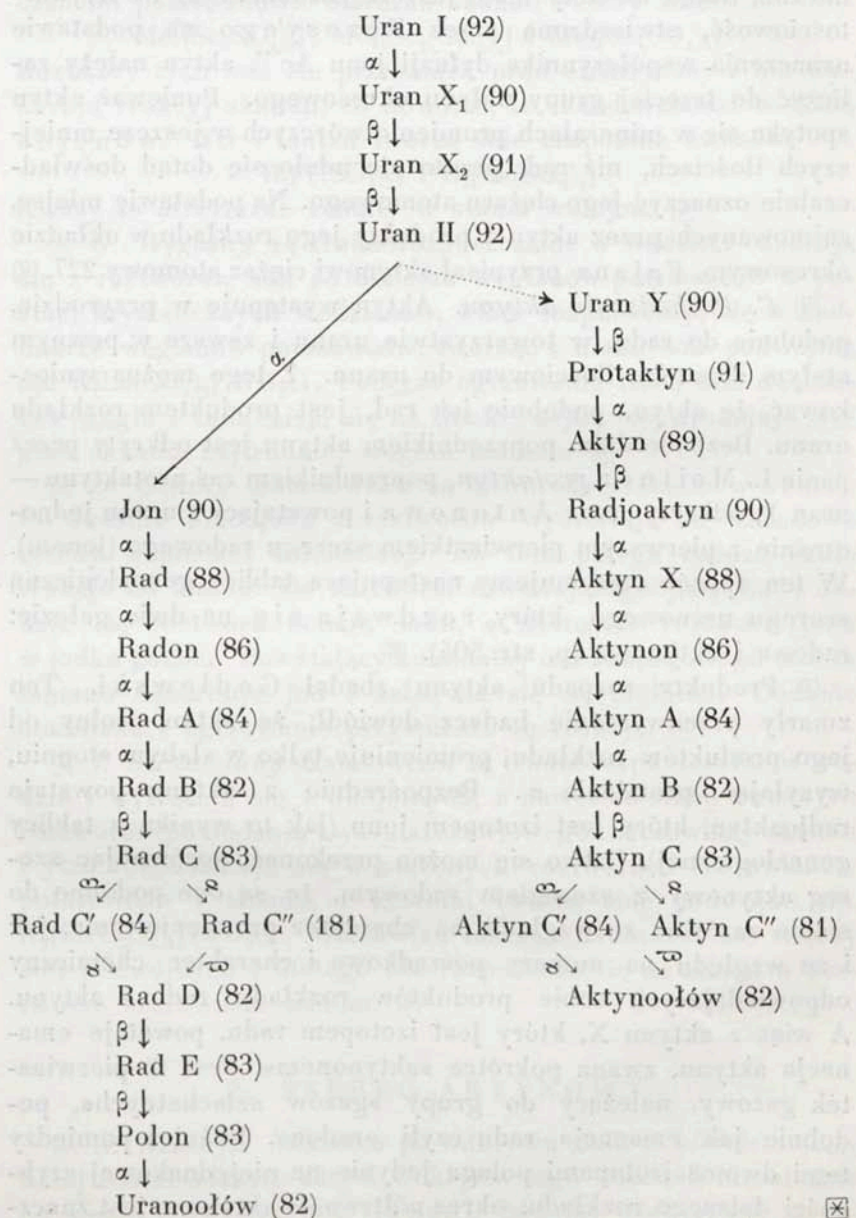
☒ *B. Własności aktynu.* Ze względu na własności chemiczne, dotąd niestety mało jeszcze zbadane, oraz na trójwartościowość, stwierdzoną przez Hevesy'ego na podstawie oznaczenia współczynnika dyfuzji jonu Ac^{+++} , aktyn należy zaliczyć do trzeciej grupy układu okresowego. Ponieważ aktyn spotyka się w minerałach promieniotwórczych w jeszcze mniejszych ilościach, niż rad, przeto nie udało się dotąd doświadczać oznaczyć jego ciężaru atomowego. Na podstawie miejsc, zajmowanych przez aktyn i produkty jego rozkładu w układzie okresowym, Fajans przypisał aktynowi ciężar atomowy 227. ☒

☒ *C. Pochodzenie aktynu.* Aktyn występuje w przyrodzie, podobnie do radu, w towarzystwie uranu i zawsze w pewnym stałym stosunku ilościowym do uranu. Z tego można wnioskować, że aktyn, podobnie jak rad, jest produktem rozkładu uranu. Bezpośrednim poprzednikiem aktynu jest odkryty przez panią L. Meitner *protaktyn*, poprzednikiem zaś protaktynu — uran Y, odkryty przez Antonowa i powstający z uranu jednocześnie z pierwszym pierwiastkiem szeregu radowego (jonem). W ten sposób otrzymujemy następującą tablicę genealogiczną szeregu uranowego, który rozdwaja się na dwie gałęzie: radową i aktynową (p. str. 504). ☒

☒ Produkty rozpadu aktynu zbadał Godlewski. Ten zmarły przedwcześnie badacz dowiódł, że aktyn, wolny od jego produktów rozkładu, promieniuje tylko w słabym stopniu, wysyłając promienie α . Bezpośrednio z aktynu powstaje radjoaktyn, który jest izotopem jonu (jak to wynika z tablicy genealogicznej). Łatwo się można przekonać, porównując szereg aktynowy z szeregiem radowym, że są one podobne do siebie zarówno ze względu na charakter promieniowania, jak i ze względu na numery porządkowe i charakter chemiczny odpowiadających sobie produktów rozkładu radu i aktynu. A więc z aktynu X, który jest izotopem radu, powstaje emanacja aktynu, zwana pokrótce »aktynonem«. Jest to pierwiastek gazowy, należący do grupy »gazów szlachetnych«, podobnie jak emanacja radu czyli »radon«. Różnica pomiędzy temi dwoma izotopami polega jedynie na niejednakowej szybkości dalszego rozkładu: okres półtrwania aktynonu jest znacz-

nie krótszy od okresu półtrwania radonu, wynosi on bowiem zaledwie 3,92 sek., (podczas gdy półokres radonu wynosi 3,83

⊗ TABLICA GENEALOGICZNA RADU I AKTYNU.



dni, por. str. 269). Następujące po sobie produkty rozkładu aktywnonu odpowiadają w zupełności produktom rozkładu emanacji radu. Analogia tych dwóch szeregów posuwa się tak daleko, że uwidocznia się ona w rozgałęzieniu obu szeregów, występującem podczas rozpadu radu C i aktynu C. Różnica zaś pomiędzy temi dwoma szeregami polega na tem, że szereg aktynowy urywa się na aktynie D (który jest izotopem ołowiu), podczas gdy rad D (będący również izotopem ołowiu) jest promieniotwórczy i prowadzi do radu G, czyli uranołowiu, będącego już ostatnim niepromieniującym członem szeregu urano-radowego. ☒

☒ Charakterystyczne stałe pierwiastków szeregu aktynowego zebrane są w tablicy 88. ☒

☒

TABLICA 88.

Własności pierwiastków szeregu aktynowego.

Pierwiastek	Prom.	Symbol	Ciężar atomowy ¹⁾	Numer porz.	Grupa	Okres półtrwania
Uran Y . .	β	UY	231	90	IV	27,8 godz.
Protaktyn .	α	Pa	231	91	V	$2 \cdot 10^4$ lat
Aktyln . . .	β	Ac	227	89	III	20 lat
Radjoaktyln .	α	RdAc	227	90	IV	18,9 dni
Aktyln X . .	α	AcX	223	88	II	11,2 dni
Aktynon . .	α	Acn	219	86	O	3,92 sek.
Aktyln A . .	α	AcA	215	84	VI	$15 \cdot 10^{-4}$ sek.
Aktyln B . .	β	AcB	211	82	IV	36 min.
Aktyln C . .	α, β	AcC	211	83	V	2,16 min.
Aktyln C' .	α	AcC'	211	84	VI	$5 \cdot 10^{-3}$ sek.
Aktyln C'' .	β	AcC''	207	81	III	4,76 min.
Aktynołów .	—	AcD	207	82	IV	∞ ☒

☒ Jedynym izotopem aktynu jest pierwiastek promieniotwórczy szeregu torowego, zwany mezotorem 2, o którym wspomnimy w rozdziale, poświęconym torowi. ☒

¹⁾ Ciężary atomowe pierwiastków szeregu aktynowego mają charakter hipotetyczny.

4. LANTANOWCE.

⊗ Pierwiastki te tworzą niejako przedłużenie grupy »pierwiastków ziem rzadkich« w kierunku poziomym. Nazwa »lantanowców« pochodzi stąd, że są one ze względu na swe własności chemiczne podobne do lantanu. Do tego poziomego szeregu zaliczamy 14 pierwiastków, posiadających numery porządkowe od 58-ego (cer) do 71-go (lutec). Zależnie od występowania ich w przyrodzie i wzajemnego podobieństwa dzielimy je na dwie klasy: *cerowców* i *gadolinowców*. Klasę gadolinowców dzieli się dalej na 3 »podklasy«, podane w tablicy 89. ⊗

⊗

TABLICA 89.

Podział lantanowców.

C e r o w c e	G a d o l i n o w c e		
	a) terbowce	b) erbowce	c) yterbowce
1. Cer (58)	6. Europ (63)	9. Dysproz (66)	13. Yterb (70)
2. Prazeodym (59)	7. Gadolin (64)	10. Holm (67)	14. Lutec (71)
3. Neodym (60)	8. Terb (65)	11. Erb (68)	
4. ? (61)		12. Tul (69)	
5. Samar (62)			⊗

⊗ A. *Własności fizyczne.* Większość wymienionych wyżej pierwiastków tworzy w roztworach wodnych *zabarwione jony*. A więc roztwory soli *prazeodymu* są zabarwione na zielono, dzięki czemu pierwiastek ten otrzymał nazwę (greckie słowo *πρασινος* oznacza bowiem »zielony«). Roztwory soli neodymu są jasno-błękitne, roztwory zaś soli samaru są zabarwione na żółto. Sole europu są słabo różowe, podczas kiedy sole gadolinu i terbu są bezbarwne. Wszystkie sole erbowców są natomiast zabarwione: sole dysprozu i holmu — na kolor żółty, sole erbu — na kolor mocno różowy, a tulu — na zielony. Dwa ostatnie pierwiastki rzadkie, yterb i lutec tworzą jony bezbarwne. ⊗

⊗ Zgodnie z zabarwieniem jonów roztwory soli pierwiastków rzadkich posiadają zwykle charakterystyczne widma absorpcyjne, złożone z kilku wyraźnych pasm zarówno w widocznej, jak również w pozafioletkowej części widma. Również cha-

rakteryistyczne są widma emisyjne lantanowców, dzięki którym udało się je poraz pierwszy rozpoznać. Wreszcie wspomnieć tu należy o widmach fosforescencji lantanowców, która przejawia się wskutek naświetlania związków promieniami katodowymi. Widma te posiadają prążki i pasma, które również mogą być stosowane do odróżniania poszczególnych pierwiastków rzadkich, jak tego dowiodły badania Crookesa. Z najnowszych badań wynika jednak, że owa fosforescencja katodowa występuje tylko wtedy, gdy badane pierwiastki zawierają pewne drobne ilości zanieczyszczeń. Naodwrot więc brak fosforescencji może być uważany za dowód czystości otrzymanego preparatu. ☒

☒ Charakterystyczną cechą trójwartościowych związków wszystkich lantanowców stanowi to, że są one paramagnetyczne. Przenikliwość niektórych z nich jest nawet większa od przenikliwości magnetycznej związków żelaza, kobaltu i niklu, które są uważane za najbardziej paramagnetyczne. Z tego względu lantanowce różnią się wybitnie od skandowców, będących djamagnetycznymi. ☒

☒ V. M. Goldschmidt obliczył z budowy siatki krystalicznej promienie jonowe dodatnich trójwartościowych jonów lantanowców. Porównanie otrzymanych przezeń liczb, zestawionych w tablicy 90, wykazuje, że w miarę wzrostu liczby porządkowej promień jonowy pierwiastków stale maleje. Zjawisko to pozostaje w ścisłym związku z naszymi obrazami budowy atomów tych pierwiastków, podanymi na str. 381. Lantanowce odznaczają się bowiem tem, że w miarę wzrostu dodatniego ładunku jąder nowe elektrony nie przyłączają się do sfery »zewewnętrznej« (jak dzieje się normalnie podł. tablicy na str. 376), ale zostają niejako wciśnięte do sfery wewnętrznej, oznaczonej liczbą N_{IV} . Ze względu zaś na zwiększanie się naboju jądra wzrasta siła przyciągania między jądrem i elektronami sfery »zewewnętrznej«. W zwiększeniu tej siły należy przeto upatrywać przyczynę »kontrakcji« atomów w szeregu lantanowców (p. tabl. 90, str. 508). ☒

☒ Wielkością, charakteryzującą własności magnetyczne substancji, jest ich »przenikliwość« magnetyczna μ , t. j. stosunek indukcji magnetycznej do natężenia pola magnetycznego. W badaniach fizykochemicznych posługujemy się jednak zwykle inną wielkością, zwaną »podatnością« magnetycz-

⊗

TABLICA 90.

Długości promieni jonów trójwartościowych w szeregu
lantanowców podł. V. M. Goldschmidta.

Pierwiastek	Ce	Pr	Nd	?	Sm	Eu	Gd
Liczba porządkowa .	58	59	60	61	62	63	64
Promień jonowy w Å	1,18	1,16	1,15	—	1,13	1,13	1,11
Pierwiastek	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
Liczba porządkowa .	65	66	67	68	69	70	71
Promień jonowy w Å	1,09	1,07	1,05	1,04	1,04	1,00	0,99

⊗

⊗

TABLICA 91.

Własności metali ziem rzadkich.

Pierwiastek	$\frac{Z}{Z}$	Cięż. at.	Gęstość	obj. atom.	temp. topn.	ciepło właśc.	$\chi_a \cdot 10^6$
Skand Sc . .	21	45,10	4,57	9,87	1475°	—	—
Ytr Y. . .	39	88,92	4,57	19,46	1500°	0,0448	+5,30
Lantan La. .	57	138,92	6,15	22,59	826°	0,0448	+1,01
Cer Ce. . .	58	140,13	6,80	20,61	630°	0,0045	+15
Prazeodym Pr	59	140,92	6,77	20,82	940°	—	+25
Neodym Nd .	60	144,27	6,96	20,73	840°	—	+36
?	61	—	—	—	—	—	—
Samar Sm .	62	150,43	7,7	19,54	—	—	—
Europ Eu. .	63	152,0	—	—	—	—	—
Gadolin Gd .	64	157,3	—	—	—	—	—
Terb Tb . .	65	159,2	—	—	—	—	—
Dysproz Dy .	66	162,46	—	—	—	—	—
Holm Ho . .	67	163,5	—	—	—	—	—
Erb Er. . .	68	167,64	—	—	—	—	—
Tul Tu. . .	69	169,4	4,77	35,51	—	—	+22
Yterb Yb. .	70	173,5	—	—	—	—	—
Lutec Lu . .	71	175,0	—	—	—	—	—⊗

na χ . Związek między temi dwiema wielkościami jest następujący:

$$\mu = 1 + 4\pi\chi.$$

Określona w ten sposób podatność magnetyczna odnosi się do jednostki objętości ośrodka. Do celów systematyki zwią-

ków chemicznych dogodniej jest odnieść podatność magnetyczną do jednostki masy. Otrzymujemy wówczas wielkość, zwaną »magnetyzmem właściwym«: $\chi = \frac{\kappa}{d}$. Iloczyn tej wielkości przez ciężar atomowy nazywamy »magnetyzmem atomowym« lub »podatnością atomową«: $\chi_a = \chi \cdot A$. Dla ciał djamagnetycznych χ_a jest wielkością ujemną, dla paramagnetycznych dodatnią. ☒

B. Charakter chemiczny. Do r. 1870 uważano metale ziem rzadkich za pierwiastki zasadniczo dwuwartościowe, wobec czego typowym ich tlenkom przypisywano skład, wyrażający się wzorem $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$. Dopiero Mendelejew wypowiedział w r. 1873 przypuszczenie, że są to pierwiastki trójwartościowe, podobne pod wieloma względami do glinu. Podobieństwo to przejawia się zwłaszcza w tem, że metale ziem rzadkich tworzą związki izomorficzne z odpowiednimi związkami glinowemi i że w naturalnych glinokrzemianach, glinka jest często zastępowana izomorficznie przez tlenki metali rzadkich. Tlenkom metali ziem rzadkich odpowiada przeto skład, który da się wyrazić wzorem $\text{Me}^{\text{III}}\text{O}_3$. W związku z tem zmieniono ciężary atomowe tych metali,—co ostatecznie umożliwiło ich uszeregowanie w układzie periodycznym pierwiastków.

☒ Niektóre lantanowce stanowią jednak wyjątki z ogólnej reguły. Do takich wyjątków należy przede wszystkim cer, który tworzy—oprócz związków trójwartościowych—liczne związki czterowartościowe. Pozatem znane są czterowartościowe tlenki jeszcze dwóch pierwiastków: prazeodymu i terbu. Innego rodzaju wyjątki stanowią trzy inne lantanowce: samar, europ i yterb, tworzące oprócz normalnych połączeń trójwartościowych związki dwuwartościowe z chlorowcami. ☒

☒ *C. Metale.* W czystym stanie otrzymano dotąd tylko trzy lantanowce: cer, prazeodym i neodym w postaci metali, zachowujących się podobnie do lantanu i łączących się z wodorem w »wodorki«, podobne do wodorku lantanu (por. str. 500). W technice zaś otrzymuje się zwykle mieszaninę metali, zawierającą oprócz 50% ceru i 40% lantanu inne rzadkie metale i 7% żelaza. Mieszaninę tę używa się, jako t. zw. metal piroforyczny, do zapalniczek. Działanie »kamienia« w zapalniczkach polega na tem, że cer, znajdujący się w tej mieszaninie, podczas tarcia odszczepia drobne cząstki, które łatwo

zapalają się w powietrzu. Temperatura zapalania się ceru wynosi bowiem zaledwie 150° , ciepło spalania natomiast jest znaczne: 233 Kal. ☒

Ze względu na skład atomowy związków i ich własności chemiczne metale ziem rzadkich zbliżają się najbardziej do glinu. Są to metale naogół dosyć miękkie, barwy białej do szaro-żelaznej, o gęstości leżącej w granicach pomiędzy 6 a 8, zatem przeszło dwa razy cięższe od glinu. Większość ich utlenia się na powietrzu znacznie łatwiej od glinu, co dowodzi, że ich powinowactwo do tlenu jest większe od powinowactwa glinu. Wynika to z następujących danych termodynamicznych, podających ciepła powstawania odpowiednich tlenków, przeliczone na 1 gramoatom tlenu:

MgO	— 143	Cal	1/3 La ₂ O ₃	— 148,2	Cal
1/3 Al ₂ O ₃	— 128,6	„	1/3 Pr ₂ O ₃	— 147,6	„
1/2 CeO ₂	— 112,2	„	1/3 Nd ₂ O ₃	— 150,6	„

Powinowactwo ich od chloru jest również większe od powinowactwa glinu. Dlatego metali tych nie można otrzymywać z ich tlenków zapomocą redukcji glinem, względnie magnezem metalicznym. Jedyną metodą, zapomocą której można je otrzymywać w stanie metalicznym, polega na elektrolizie stopionych chlorków.

D. Tlenki lantanowców są, podobnie do tlenków innych metali trzeciej grupy, nierozpuszczalne w wodzie. Łączą się one jednak łatwo z wodą, tworząc wodorotlenki o charakterze zasadowym.

E. Wodorotlenki metali ziem rzadkich, ogólnego wzoru $Me(OH)_3$, są naogół zasadami dość silnymi, znacznie silniejszymi od wodorotlenku glinu. Zbliżają się one pod tym względem raczej do wodorotlenków wapniowców, aniżeli do wodorotlenków glinowców. Wodorotlenki metali cerowych są silniej zasadowe, — niż wodorotlenki metali gadolinowych. To też i sole metali cerowych nie ulegają niemal hydrolizie w wodnych roztworach, sole metali gadolinowych natomiast ulegają hydrolizie, — zwłaszcza w wyższej temperaturze.

F. Odpowiednie sole metali grupy cerowej są pomiędzy sobą izomorficzne, jak również izomorficzne między sobą są odpowiednie sole metali grupy gadolinowej. Okoliczność ta utrudnia w wysokim stopniu rozdzielanie tych soli zapomocą kry-

talizacji cząstkowej i utrudnia ich otrzymywanie w stanie chemicznie czystym.

Z soli metali ziem rzadkich łatworozpuszczalne w wodzie są tylko chlorki, bromki, jodki oraz azotany. Trudnorozpuszczalne są fluorki, siarczany, węglany, a w szczególności szczawiany. Pod tym względem sole metali ziem rzadkich przypominają zachowanie się odpowiednich soli wapniowych. Węglany oraz szczawiany metali ziem rzadkich rozpuszczają się jednak w nadmiarze użytych do strącania odczynników, czyli w nadmiarze roztworów węglanów i szczawianów potasowców. Rozpuszczalność ich siarczanów maleje ponadto wraz ze wzrostem temperatury, tak że bezwodne ich siarczany są najłatwiej rozpuszczalne w wodzie lodowatej. Własność ta stanowi bardzo charakterystyczną cechę siarczanów metali ziem rzadkich, przypominającą do pewnego stopnia zachowanie się siarczanu wapnia.

G. Metody rozdzielania. Własności fizyczne oraz chemiczne związków metali ziem rzadkich są tak bardzo do siebie zbliżone, że zapomocą metod, stosowanych zazwyczaj w analizie chemicznej, nie dają się one rozdzielać i wyodrębnić w stanie czystym. Rozdzielanie ich opiera się poczęści na różnym stopniu zasadowości ich wodorotlenków, poczęści zaś na różnej rozpuszczalności ich soli w czystej wodzie oraz w roztworach kwasów i soli.

Zasadowość wodorotlenków metali ziem rzadkich jest różna nie tylko dla wodorotlenków metali certytowych i gadolinitowych, — wśród metali tej samej grupy zachodzą dość znaczne różnice przy przejściu od jednego pierwiastka do następnego. Dzięki temu jedne z tych wodorotlenków wytrącają się z wodnych roztworów ich soli zapomocą amonjaku, inne — zapomocą zasad aminowych organicznych, a jeszcze inne — tylko zapomocą wodorotlenków potasowców. Wskutek tych różnic w zasadowości wodorotlenków roztwory azotanów jednych metali ulegają na gorąco hydrolizie w znacznym stopniu, wydzielając nierozpuszczalne wodorotlenki, — azotany innych metali natomiast hydrolizują w nieznacznym stopniu.

Co się tyczy rozpuszczalności soli, to posiada tu znaczenie różnica rozpuszczalności azotanów, siarczanów i szczawianów oraz azotanów i siarczanów podwójnych. Rozpuszczalność azotanów w roztworach kwasu azotowego naogół maleje wraz

ze wzrostem ciężaru atomowego odpowiedniego metalu. Rozpuszczalność siarczanów bezwodnych w wodzie maleje natomiast wraz ze wzrostem temperatury w stopniu różnym dla siarczanów różnych metali. Rozdzielanie przeto soli metali rzadkich polega na poddawaniu ich tysiąckrotnym krystalizacjom cząstkowym z różnych rozpuszczalników oraz w różnych warunkach. Jest to przeto manipulacja niesłychanie mozolna, wymagająca nieraz wykonania kilkunastu tysięcy poszczególnych operacyj.

5. C E R.

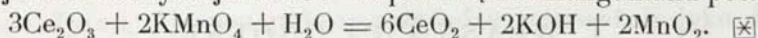
⊗ Cer jest najbardziej rozpowszechnionym spośród pierwiastków rzadkich, jest najszerzej stosowany w technice i dlatego najbardziej znany. Z tego powodu opiszemy go osobno. Oddzielenie ceru od innych pierwiastków odbywa się według metody Auera von Welsbacha. Polega ona na utlenieniu soli trójwartościowego ceru zapomocą nadsiarczanu amonu i kwasu azotowego na dwutlenek ceru, CeO_2 , tworzący trudnorozpuszczalne zasadowe sole. Do oddzielenia używa się podwójną sól azotanu cerowego z azotanem amonu o składzie: $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Ce}(\text{NO}_3)_4$. ⊗

⊗ A. *Cer metaliczny* otrzymuje się przez elektrolizę stopu trójdychlorku ceru z chlorkiem wapnia. Jest to metal o połysku stali, dosyć miękki i łatwociągły. Po ogrzaniu daje się łatwo walcować. Spala się w powietrzu na CeO_2 . Piroforyczne mieszaniny ceru z lantanem, żelazem i innymi rzadkimi metalami, używane do »kamieni« zapalnikowych, otrzymuje się w technice zapomocą redukcji tlenków tych metali glinem, t. j. metodą »aluminotermiczną« Goldschmidta. ⊗

⊗ B. *Trójwartościowe sole ceru* są w wodzie trwale i nie ulegają hydrolizie w zwykłej temperaturze. Tworzą one wodziany łatworozpuszczalne w wodzie, np: $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Są one higroskopijne i rozkładają się w wysokiej temperaturze podczas suszenia. Nierozpuszczalne w wodzie są: węglan, $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i szczawian: $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Wszystkie sole 3-wartościowego ceru tworzą łatwo sole podwójne. ⊗

⊗ C. Charakterystyczną reakcją jonu Ce^{+++} jest powstawanie brunatnego osadu, a w rozcieńczonych roztworach brunatnego zabarwienia roztworów wskutek dodania wody utlenionej.

Do ilościowego oznaczania ceru stosuje się reakcję utleniania trójwartościowych jonów Ce^{+++} zapomocą nadmanganianu potasu:



⊗ *D. Sole cerawe*, w szczególności zaś $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ używa się do wyrobu »koszułek auerowskich« do lamp gazowych. Składają się one, jak wiadomo, z siatki, splecionej z włókien rośliny »ramie«, przepojonych roztworem mieszaniny azotanu toru z azotanem ceru. Ilość azotanu ceru w tej mieszaninie jest nieznaczna, stanowi bowiem tylko 1%. Zastosowanie tej mieszaniny do zwiększenia siły światła płomienia gazowego polega na tem, że widmo promieni, wysyłanych przez mieszaninę soli toru i ceru we wskazanym stosunku, posiada największą energję w widocznej części widma, odpowiadającej falam krótkim. Mamy więc tutaj przykład t. zw. »termoluminescencji«, czyli promieniowania pod wpływem podniesionej temperatury. Należy zaznaczyć, że siatka, przepojona czystym azotanem toru, świeci w płomieniu znacznie słabiej, podobnie jak siatka, przepojona czystym azotanem ceru. Zjawiska te podobne są więc do zjawisk fosforescencji, opisanych na str. 207, do której czyste substancje nie są zdolne. ⊗

⊗ Zdolność związków cerowych do termoluminescencji wyzyskana jest również w proszku »magnezjowym«, używanym w fotografii do zdjęć »błyskawicznych«. Z tego samego względu stosuje się związki cerowe do nasycania węgla lamp łukowych i do knotów, używanych do lamp łukowych w kinematografach. O zastosowaniu ceru do zapalniczek mówiliśmy wyżej. ⊗

⊗ *E. Czterowartościowe związki ceru.* Dwutlenek ceru powstaje podczas spalania ceru albo prażenia wodorotlenku trójwartościowego ceru i jego soli np.: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$. Sole czterowartościowego ceru są nietrwałe i ulegają w wodnym roztworze daleko posuniętej hydrolizie, podczas której wydzielają się sole zasadowe. *Siarczan* czterowartościowego ceru, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ otrzymuje się przez rozpuszczanie dwutlenku ceru w stężonym kwasie siarkowym. *Azotan* czterowartościowego ceru znany jest tylko w postaci soli zasadowej o składzie: $\text{Ce}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, którą otrzymuje się przez rozpuszczanie wodorotlenku, $\text{Ce}(\text{OH})_4$ w stężonym kwasie azotowym. Po wyparowaniu kwasu sól ta wydziela się w czerwonych kryształach, rozpuszczalnych w wodzie z żółtem zabarwieniem i ulegających hydrolizie w zetknięciu z wodą. ⊗

X. TYTANOWCE.

1. WŁASNOŚCI OGÓLNE.

Podgrupa węglowców, zwana *tytanowcami*, obejmuje pierwiastki naogół dość rzadkie, bo tylko tytan występuje stosunkowo często. Skorupa ziemską zawiera około 0,44% tytanu.

⊗ Podczas gdy w pierwszej podgrupie IV-ej grupy, wśród »węglowców« można było zauważyć ciągłe przejście od niemetalu (węgla i krzemu) do metali o coraz wyraźniejszych cechach zasadowych (jak german, cyna i ołów), — w drugiej podgrupie spotykamy wyłącznie pierwiastki o charakterze metalicznym. Mimo to zauważyć się daje, że w miarę wzrostu ciężarów atomowych zasadowy charakter tytanowców występuje coraz wyraźniej. Tytan jest bowiem pierwiastkiem »amfoterycznym«: tworzy *kwasy tytanowe*, sole zaś tytanu, np. $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ulegają zupełnej hydrolizie. Natomiast inne pierwiastki tej podgrupy: cyrkon, hafn i tor są pierwiastkami zasadowymi, i sole ich tylko w nieznacznym stopniu hydrolizują się w zetknięciu z wodą. Cyrkon stanowi przejście od tytanu do hafnu, tworzy bowiem, podobnie do tytanu, kwas cyrkonowy. Analogia tych dwóch pierwiastków do krzemu przejawia się w zdolności tworzenia soli zespolonych, np. *fluorotytanianów*, Na_2TiF_6 i *fluorocytrkonianów*, Na_2ZrF_6 . ⊗

⊗ Wszystkie 4 pierwiastki podgrupy tytanowców tworzą bardzo trwale i trudnotopliwe *dwutlenki*, MeO_2 , wszystkie mogą tworzyć *nadkwasy*, wszystkie wreszcie odznaczają się zdolnością pochłaniania znacznych ilości wodoru. ⊗

⊗

TABLICA 92.

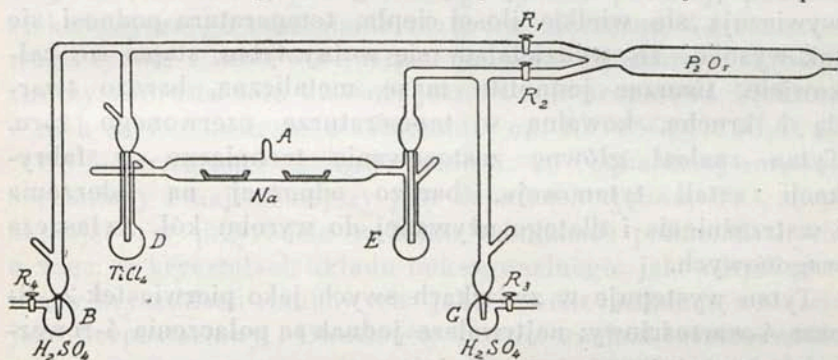
Własności fizyczne tytanowców.

Własność	Ti	Zr	Hf	Th
Ciężar atomowy	47,90	91,22	178,6	232,1
Gęstość	4,50	6,33	13,3	11,50
Objętość atomowa . . .	10,64	13,97	13,43	20,18
Ciepło włąc. kal/gr. . .	0,113	0,066	—	0,028
Temp. topnienia	1800°	1857°	2227°	1850°
Opór włąc. 10^4	0,82	0,410	0,296	0,18 ⊗

2. TYTAN, Ti.

A. *Tytan*, Ti występuje w przyrodzie przeważnie jako *dwutlenek tytanu*, TiO_2 , w postaci krystalicznej, tworząc różne minerały, jak np. rutyl, brookit, anataz, edisonit i t. p. Skalenie pierwotne zawierają stałe związki tytanowe, w bazaltach np. występuje TiO_2 , w sjenitach tytanit, CaSiTiO_5 , w łupkach chlorytowych *perowskit*, CaTiO_3 i t. d. Szczególnie rozpowszechnionym jest on w rudach żelaznych, w których występuje jak t. zw. żelazo tytanowe czyli ilmenit.

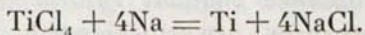
B. *Otrzymanie czystego metalicznego tytanu* nastroczało przez czas długi znaczne trudności techniczne, ponieważ podczas odtlenienia połączeń tytanu zapomocą węgla tworzą się stałe związki z węglem i z azotem, podczas redukcji zaś zapo-



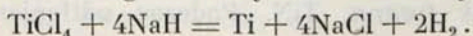
Rys. 153.

Otrzymywanie tytanu przez działanie NaH na TiCl_4 (pg Vanino, Handbuch der präparativen Chemie, tom. I).

mocą magnezu lub glinu otrzymuje się stopy tytanu z temi metalami. W nowszych dopiero czasach otrzymano czysty tytan metaliczny przez działanie sodem metalicznym na chlorek tytanu TiCl_4 :



⊗ Wydajniejszy jest sposób Billy'ego, polegający na redukcji czterochloru tytanu zapomocą wodorku sodu. W przyrządzie, pokazanym na rys. 153, sól znajduje się w rurce A i przez ogrzewanie w strumieniu wodoru ulega zamianie na wodorek: NaH. Chlorek tytanu TiCl_4 , znajdujący się w kolbie D, destyluje do rurki A, gdzie odbywa się następująca reakcja:



Po ukończeniu reakcji usuwa się nadmiar sodu w łódeczkach, znajdujących się w rurce A, zapomocą alkoholu, — powstały zaś wskutek reakcji chlorek sodowy usuwa się zapomocą kwasu solnego i wody. Pozostaje szary krystaliczny proszek, metaliczny tytan. Topi się on powyżej 1800° i po stopieniu zamienia się w masę metaliczną, podobną z wyglądu i własności do stali. ☒.

Do celów technicznych używa się zazwyczaj stop tytanu z żelazem, zawierający od 10 do 25% Si. Stop ten otrzymuje się w prostszy sposób, mianowicie: 1) przez odtlenienie dwutlenku tytanu zapomocą węgla w obecności żelaza, albo 2) metodą aluminotermiczną: t. j. przez odtlenienie glinem (zawartość węgla wpływa bowiem ujemnie na własności produktu). Podczas procesu tego, wykonywanego w cylindrach żelaznych, wywiązują się wielkie ilości ciepła, temperatura podnosi się tak wysoko, że wydzielający się wolny tytan stapia się całkowicie, tworząc jednolitą masę metaliczną, bardzo twardą i kruchą, kowalną w temperaturze czerwonego żaru. Tytan znalazł główne zastosowanie techniczne w fabrykacji »stali tytanowej«, bardzo odpornej na uderzenia i wstrząśnienia i dlatego używanej do wyrobu kół, zwłaszcza wagonowych.

Tytan występuje w związkach swych jako pierwiastek 2-, 3- oraz 4-wartościowy; najtrwalsze jednak są połączenia 4-rowartościowego tytanu.

☒ A. 2-wartościowe związki tytanu są mało znane, ponieważ utleniają się bardzo energicznie. Powstają one z 3-wartościowych i 4-wartościowych związków tytanu wskutek działania amalgamatu sodu. Chlorek 2-wartościowego tytanu, $TiCl_2$ otrzymuje się metodą Ruffa przez rozkład termiczny trójkloru tytanu. ☒

☒ B. 3-wartościowe związki tytanu otrzymuje się przez odtlenienie roztworów 4-wartościowych związków zapomocą cynku albo przez elektrolityczną redukcję na katodzie. Jony Ti^{+++} są zabarwione na kolor fioletowy. Sole 3-wartościowego tytanu utleniają się bardzo łatwo i zamieniają się wówczas na 4-wartościowe związki. ☒

☒ a) Trójtlenek tytanu, Ti_2O_3 powstaje przez ogrzewanie dwutlenku tytanu w strumieniu wodoru do 1000° . ☒

☒ b) Azotek tytanu, TiN . Podczas odtleniania związków

tytanowych w wysokiej temperaturze w atmosferze azotu powstaje azotek tytanu. W czystym stanie otrzymuje się go przez ogrzewanie do wysokiej temperatury mieszaniny czterochlorku tytanu i amoniaku:



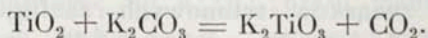
\boxtimes c) *Trójdłochlorek tytanu*. Jest to proszek fioletowego koloru, otrzymywany podczas działania wodoru na czterochlorek tytanu w temperaturze czerwonego żaru. W wodnym roztworze zaś TiCl_3 otrzymuje się przez działanie cynku na roztwór 4-wartościowych soli tytanu w kwasie solnym. Tworzy on łatwo sole zespolone z chlorkami metali 1-wartościowych o składzie: $\text{Me}_2^1\text{TiCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. \boxtimes

\boxtimes d) *Siarczan trójdłochłowego tytanu* powstaje podczas elektrolitycznego odtlania roztworu siarczanu 4-wartościowego tytanu i zabarwia roztwór na kolor fioletowy. $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ tworzy zarówno sole kwaśne, jakoteż sole zespolone. Niektóre z nich są izomorficzne z »alunami«: np. $\text{RbTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. \boxtimes

C. 4-wartościowe związki tytanu: a) Najbardziej rozpowszechniony i najważniejszy jest *dwutlenek tytanu*, TiO_2 , występujący w przyrodzie w kilku odmianach polimorficznych, a więc: w kryształach układu heksagonalnego: jako rutil i anataz, w kryształach rombowych: jako brookit i edisonit, wreszcie jako bezpostaciowy. Dwutlenek tytanu znalazł zastosowanie praktyczne w ceramice do nadawania wyrobom porcelanowym przyjemnego odcienia żółtawego. Sole tytanu, zwłaszcza siarczan i szczawian stosuje się w farbiarstwie jako zaprawy (bejce).

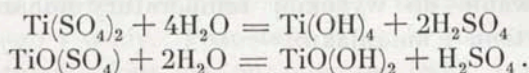
Dwutlenek tytanu ma charakter bezwodnika kwasowego, a jednocześnie tlenku zasadowego, przeważa w nim jednak charakter zasadowy.

b) Przez stopienie dwutlenku tytanu z węglanem potasu otrzymuje się metatytanian potasu:



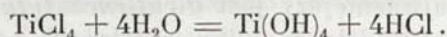
Jest to sól łatwo rozpuszczalna w wodzie. Silne kwasy wydzielają z wodnych roztworów tej soli galaretowaty osad *wodorotlenku*, $\text{Ti}(\text{OH})_4$, czyli normalny *kwas ortotytanowy*. Kwas ten posiada również własności zasadowe, tworzy bowiem z silnymi ługami sole dwóch typów, np. $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ oraz $\text{TiO}(\text{SO}_4)$.

Wodne roztwory soli tytanowych ulegają podczas gotowania hydrolizie, wydzielając wolny wodorotlenek:

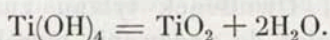


Pozatem występują w przyrodzie sole kwasów wielotytanowych ogólnego wzoru $\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot n\text{TiO}_2$, podobne do kwasów wielokrzemowych.

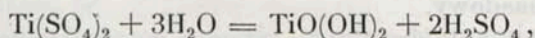
W ostatnich latach zaczęto stosować dwutlenek tytanu jako białą farbę mineralną, zastępującą częściowo biel ołowiową i cynkową oraz siarczan baru. Fabrykacja tej bieli rozwinęła szczególnie w Norwegji, posiadającej obfite złoża minerału, zwanego ilmenitem, będącego metatytanianem żelazowym FeTiO_3 . W tym celu ilmenit miesza się z węglem, ogrzewa do czerwoności i traktuje gazowym chlorem, wskutek czego powstają chlorki: FeCl_3 , SiCl_4 oraz TiCl_4 , które dają się z łatwością rozdzielić zapomocą destylacji cząstkowej. Po oddzieleniu traktuje się chlorek tytanu wodą w temperaturze 100° , przyczem ulega on hydrolizie:



Wydziela się trudnorozpuszczalny wodorotlenek $\text{Ti}(\text{OH})_4$, który po wyprażeniu daje dwutlenek tytanu:



Inny sposób wydzielenia tytanu z ilmenitu polega na traktowaniu tego minerału stężonym kwasem siarkowym. Do roztworu przechodzi $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ oraz FeSO_4 . Po oddzieleniu FeSO_4 roztwór $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ogrzewa się powyżej 100° , wskutek czego ulega on hydrolizie według równania:

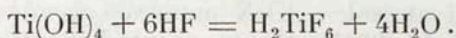


wydzielając trudnorozpuszczalny wodorotlenek metytanowy.

c) Z innych związków tytanowych zasługuje na uwagę *czterochlorek*, TiCl_4 , otrzymywany na wielką skalę przez ogrzewanie mieszaniny dwutlenku tytanu, TiO_2 z węglem w strumieniu chloru. Jest to ciecz wodnista o ostrym przenikliwym zapachu, wrząca w temperaturze $136,4^\circ$. Pary czterochlorku tytanu tworzą w wilgotnem powietrzu gęstą mgłę nieprzenikliwą. Podczas wojny światowej *czterochlorek tytanu* TiCl_4

znalazł szerokie zastosowanie w walkach morskich przy wytwarzaniu sztucznej mgły, maskującej operacje torpedowców.

⊗ *d*) Znacznie trwalsze są zespolone kwasy tytanu i ich sole: czterochlorek tytanu np. rozpuszcza się w stężonym kwasie solnym i tworzy *kwas tytanochlorowodorowy*, H_2TiCl_6 . Podobny skład posiada kwas *tytanofluorowodorowy*, otrzymywany przez rozpuszczenie kwasu tytanowego w kwasie fluorowodorowym:

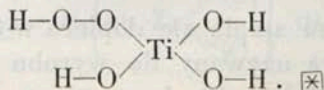


Kwas ten podobny jest pod względem sposobu powstawania, składu i własności do zespolonych kwasów krzemu, germanu i innych węglowców, tworzy — podobnie jak te kwasy — trudno rozpuszczalną sól potasową: K_9TiF_6 . ☒

⊗ e) *Siarczan 4-wartościowego tytanu* jest nieznan w stanie wolnym, występuje bowiem wyłącznie w postaci soli podwójnych i zespolonych z siarczanami potasowców. Znana jest natomiast sól zasadowa, *siarczan tytanylowy*, $(\text{TiO})\text{SO}_4$. Jest to biały proszek, powstający przez odparowanie do sucha mieszaniny dwutlenku tytanu ze stężonym kwasem siarkowym. Ta zasadowa sól rozpuszcza się w zimnej wodzie. ⊗

Czterowartościowe sole tytanu, (np. TiCl_4 , $\text{TiO} \cdot \text{SO}_4$ i inne) łatwo ulegają odtlenieniu i przechodzą w sole trójwartościowe. Odtlenienie odbywa się przez działanie wodoru »in statu nascendi«, a więc np. przez zanurzenie pałeczki cynku w kwaśnym roztworze, zawierającym jony Ti^{IV} . Roztwór zabarwia się jednocześnie na kolor błękitny, charakterystyczny dla jonów Ti^{III} .

⊠ *f) Kwas nadtytanowy.* Jeżeli do kwaśnego albo obojętnego roztworu soli 4-wartościowego tytanu dodamy wody utlenionej, roztwór zabarwia się na kolor pomarańczowy. Po zadaniu takiego roztworu amonjakiem strąca się żółto-brunatny osad kwasu nadtytanowego, H_4TiO_5 . Roztwory tego kwasu wykazują reakcję nadtlenu wodoru. Znane są również sole kwasu nadtytanowego, np. $K_4TiO_8 \cdot 6H_2O$, nadtytanian potasu, otrzymany przez Schwarza. Schwarz przypisuje kwasowi nadtytanowemu wzór następujący:



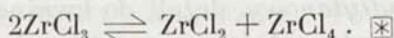
Należy oczekiwać, że w przyszłości tytan i jego związki znajdą szersze zastosowanie w różnych gałęziach techniki chemicznej, zwłaszcza, że tytan należy do pierwiastków dość rozpowszechnionych.

3. CYRKON, Zr.

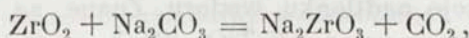
A. *Cyrkon*, Zr występuje w przyrodzie głównie jako t. zw. *cyrkonit* czyli *ortokrzymian cyrkonu*, ZrSiO_4 , będącym stałym składnikiem sjenitów cyrkonowych norweskich oraz pegmatytów karolińskich. Najobfitsze złoża zwiertzałego cyrkonitu, zawierającego do 97% ZrO_2 , znajdują się w Brazylii w prowincji Minas Geras.

Cyrkon, podobnie jak węgiel i krzem, jest pierwiastkiem wyłącznie czterowartościowym. W stanie metalicznym otrzymuje się przez odtlenienie dwutlenku, ZrO_2 zapomocą metalicznego magnezu, glinu lub węgla w piecach elektrycznych. Jest to metal srebrzysto-biały o silnym połysku i twardości 7 do 8, bardzo odporny na działanie silnych kwasów (HCl , HNO_3 , H_2SO_4).

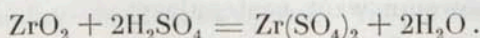
⊗ Istnienie 2- i 3-wartościowych związków cyrkonu zostało dowiedzione przez Ruffa. 4-rochlorkek cyrkonu, ZrCl_4 zamienia się podczas prażenia z proszkiem glinu w obecności chlorku glinu w zatopionej rurce do 350° na 3-chlorek, ZrCl_3 , — który podczas dalszego prażenia rozpada się na 2-chlorek i 4-chlorek cyrkonu:



B. *Dwutlenek cyrkonu*, ZrO_2 jest tlenkiem amfoterycznym, kwasowo-zasadowym. Po stopieniu z sodą tworzy on sole, zwane cyrkonianami, np.:



z silnemi kwasami tworzy natomiast sole cyrkonowe, np.:

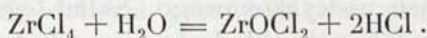


Dwutlenek cyrkonu stapia się dopiero w temperaturze około 3000° i dlatego bywa używany do wyrobu naczyń ogniotrwałych oraz jako składnik szkła kwarcowego. W wysokiej tem-

peraturze promieniuje bardzo silnie; dlatego też używa się go do wyrobu pręcików oporowych w lampach żarowych Nernsta.

⊗ Do oddzielenia cyrkonu od towarzyszących mu w przyrodzie pierwiastków nadają się trudnorozpuszczalne sole: szczawian cyrkonu, $\text{Zr}(\text{COO})_4$ (rozpuszczalny w nadmiarze kwasu szczawiowego, w przeciwieństwie do szczawianów metali rzadkich) oraz zespolona sól cyrkonofluorowa. K_2ZrF_6 . ⊗

⊗ *C. Czterochlorek cyrkonu*, ZrCl_4 . Jest to biały proszek, dymiący w wilgotnym powietrzu i ulegający hydrolizie w zetknięciu z wodą:

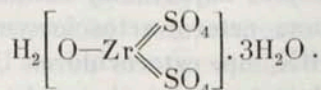


Czterochlorek cyrkonu powstaje przez prażenie mieszaniny dwutlenku cyrkonu z węglem (albo metalicznego cyrkonu) w atmosferze chloru. *Tlenochlorek cyrkonu*, powstający wskutek hydrolizy 4-chloroku podług podanej powyżej reakcji, krystalizuje z kwasu solnego w postaci wodzianu o składzie $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Rozpuszcza się on łatwo w wodzie. ⊗

⊗ *D. Fluorek cyrkonu*, ZrF_4 powstaje bezpośrednio przez rozpuszczanie dwutlenku cyrkonu w kwasie fluorowodorowym. Tworzy on sole podwójne z fluorkami potasowców, np. sześćciofluorocyrkonian potasu: $\text{K}_2(\text{ZrF}_6)$. Jest to związek dość trwały, który daje się doskonale przekrystalizować z gorącej wody. ⊗

⊗ *E. Azotan cyrkonu*, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ krystalizuje z roztworu, otrzymanego przez rozpuszczenie wodorotlenku cyrkonu w kwasie azotowym, w postaci dużych równoległościaków, nadzwyczaj hygroskopijnych i łatwo ulegających hydrolizie. Przez wyparowanie wodnego roztworu otrzymuje się sól zasadową: *azotan cyrkonylu*, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. ⊗

⊗ *F. Siarczan cyrkonu*, $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ otrzymuje się przez odparowanie dwutlenku cyrkonu ze stężonym kwasem siarkowym w postaci białego proszku, rozpuszczającego się w wodzie z wydzielaniem znacznej ilości ciepła. Z roztworu, zakwaszonego nadmiarem kwasu siarkowego, krystalizuje *zespolony kwas cyrkoniosiarkowy*, którego skład wyraża się następującym wzorem:



Podczas elektrolizy tego kwasu, a także jego soli, cyrkon wę-