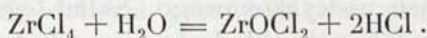


peraturze promieniuje bardzo silnie; dlatego też używa się go do wyrobu pręcików oporowych w lampach żarowych Nernsta.

⊗ 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:

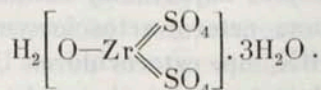


Czterochlorek cyrkonu powstaje przez prażenie mieszaniny dwutlenku cyrkonu z węglem (albo metalicznego cyrkonu) w atmosferze chloru. *Tlenochlorek cyrkonu*, powstający wskutek hydrolizy 4-chlorku podług podanej powyżej reakcji, krystalizuje z kwasu solnego w postaci wodzianu o składzie $\text{ZrOCl}_2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

druje ku anodzie, co dowodzi, że cyrkon wchodzi w skład anjonu tego zespolonego kwasu. ☒

☒ G. Przez zadanie roztworu soli cyrkonu kwasem szczawiowym strąca się biały proszkowaty osad *szczawianu cyrkonylu*, $\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)$, rozpuszczalny w nadmiarze kwasu szczawiowego i ulegający hydrolizie w zetknięciu z gorącą wodą. Rozpuszczalność tego osadu w kwasie szczawiowym pozwala na odróżnienie cyrkonu od ziem rzadkich. ☒

☒ H. *Kwas nadcyrkonowy*. Przez dodanie wody utlenionej do roztworów soli cyrkonowych strąca się biały żelatynowaty osad kwasu nadcyrkonowego. Skład tego kwasu jest prawdopodobnie podobny do składu kwasu nadtytanowego i odpowiada wzorowi: $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{Zr}(\text{OH})_3$. Kwas siarkowy wydziela zeń dwutlenek wodoru, — co dowodzi, że kwas nadcyrkonowy jest »nadkwasem«. Nadcyrkoniany potasowców są rozpuszczalne w wodzie i strącają się z wodnych roztworów przez dodanie do nich alkoholu. ☒

4. H A F N, Hf.

☒ W r. 1923 Bohr, Hevesy i Coster odkryli na podstawie badań widma promieni roentgenowskich nowy pierwiastek, towarzyszący w minerałach cyrkonowi i podobny do niego ze względu na własności chemiczne. Pierwiastek ten nazwali *hafnem* (Hafnia jest to stara nazwa Kopenhagi). Hafn występuje w przyrodzie w bardzo nieznacznych ilościach, najczęściej w dwóch minerałach: w malakonie i alwicie. Najbogatsze w hafn są minerały promieniotwórcze. Hafn znaleziono również w meteorytach. ☒

☒ Ciężar atomowy hafnu wynosi 178,6. Jego liczba porządkowa w układzie periodycznym została oznaczona przez odkrywców na podstawie oznaczenia długości fali linii L widma promieni roentgenowskich i prawa Moseley'a: wynosi ona 72. Hafn zajmuje więc wolne miejsce w czwartym pionowym rzędzie układu Mendelejewa pomiędzy cyrkonem i torem. Zarówno pod względem fizycznym, jak i ze względu na własności chemiczne jest najbardziej zbliżony do cyrkonu. Jest on więc pierwiastkiem czterowartościowym, tworzy związki chlorowcowe typu HfX_4 np. czterochlorek HfCl_4 , lotny już w temperaturze 250° , oraz związki tlenochlorowcowe, np. tlenochlorek HfOCl_2 , podobny do tlenochloru cyrkonu. ☒

⊗ Z tego względu oddzielenie hafnu od cyrkonu jest dosyć trudne. Stosuje się w tym celu cząstkową krystalizację podwójnych fluorków hafnu i amonu: $(\text{NH}_4)_2 \text{HfF}_6$ albo $(\text{NH}_4)_3 \text{HfF}_7$ albo cząstkowe strącanie fosforanów hafnu i cyrkonu z ich kwaśnych roztworów. ⊗

⊗ A. *Hafn metaliczny* otrzymano przez rozkład termiczny jodku hafnu HfJ_4 na rozżarzonym drucie wolframowym w atmosferze wodoru. Jest to metal o gęstości równej 13,3. Stąd obliczyć można objętość atomową hafnu, która wynosi 13,43 i jest bardzo zbliżona do objętości atomowej cyrkonu (13,97). Hafn jest dość dobrym przewodnikiem prądu elektrycznego. Jego opór elektryczny wzrasta w miarę wzrostu temperatury, osiąga maksimum w 1600° , potem spada powoli do temperatury 1900° , następnie zaś znów wzrasta. Podobny przebieg wskazuje krzywa oporu cyrkonu. W pobliżu zera bezwzględnego hafn nie posiada »nadprzewodnictwa«, jakie wykazują inne metale. ⊗

⊗ B. *Zastosowania hafnu i jego związków* opierają się na jego wysokiej temperaturze topnienia (2227°) i na nietopliwości i nielotności jego związków w szczególności tlenku HfO_2 . Nadaje się do wyrobu włókien w żarówkach oraz jako materiał na katody lamp roentgenowskich. Tlenek hafnu próbowano używać do wyrobu naczyń ogniotrwałych, ogrzewanych do najwyższych temperatur, oraz jako składnik emalii i glazury w wyrobach porcelanowych. Wszystkie te zastosowania są jednak dopiero w stadium prób. ⊗

5. T O R, Th.

Ostatnim z tytanowców jest tor. Występuje on w przyrodzie przeważnie w mineralu, zwanym torjanitem, jako ortokrzemian ThSiO_4 , oraz w piaskach monacytowych. Jest to pierwiastek wyłącznie czterowartościowy o charakterze wybitnie metalicznym.

⊗ Tor nie rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach, rozpuszcza się natomiast w dymiącym kwasie solnym i wodzie królewskiej. W wysokiej temperaturze łączy on się z chlorowcami, azotem, siarką oraz z wodorem. ⊗

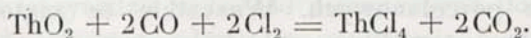
⊗ A. *Dwutlenek toru*, ThO_2 jest proszek biały, silnie promieniujący w wysokich temperaturach, stosowany do wyrobu t.zw.

»siatek auerowskich« w lampach gazowych. Siatki te składają się z 99% ThO_2 oraz 1% CeO_2 , wzmacniającego wydawnie świecenie. Siatki te przygotowuje się w ten sposób, że koszulki z bawełny, lekko skręconej, nasycy się naprzód stężonym roztworem odpowiedniej mieszaniny azotanów $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ oraz $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$, po wysuszeniu zaś — roztworem kolodjum w celu ich usztywnienia. Przed bezpośrednim użyciem siatka opala się wskutek czego bawełna i kolodjum spalają się całkowicie, a azotany toru i ceru zamieniają się na dwutlenki tych metali. Działanie siatek auerowskich polega na tem, że proces spalania gazu świetlnego przyspiesza się na ich powierzchni katalitycznie. Siatka ogrzewa się przytem do bardzo wysokiej temperatury, i, co zatem idzie, silnie promieniuje. ☒

☒ *B. Wodorotlenek toru*, $\text{Th}(\text{OH})_4$ strąca się w postaci hydrolizatu z roztworów soli torowych po dodaniu amonjaku albo ługu. Jeśli będziemy gotować ten osad z wodą w obecności azotanu toru, to rozpuszcza się on, tworząc roztwór koloidalny, czyli hydrozol. Taką przemianę hydrożelu w hydrozol zwieemy peptyzacją. ☒

☒ Wodorotlenek toru ma charakter wyłącznie zasadowy i nie tworzy kwasów: rozpuszcza się on łatwo w kwasach, natomiast jest nierozpuszczalny w zasadach. ☒

☒ *C. Chlorek toru*, ThCl_4 otrzymuje się przez prażenie dwutlenku toru w strumieniu chloru, zmieszanego z tlenkiem węgla:

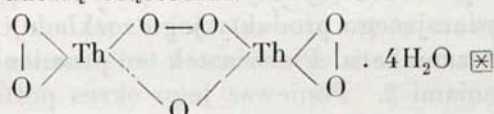


Sublimuje się on powyżej 750° i tworzy bezbarwne igły o temperaturze topnienia 765° i o temperaturze wrzenia 922° . W wodzie rozpuszcza się on z łatwością, ale ulega jednocześnie hydrolizie. Z chlorkami potasowców tworzy sole zespolone o składzie $\text{Me}_2(\text{ThCl}_6)$. ☒

☒ *D. Azotan toru*, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ powstaje w postaci wodzianów o różnym składzie z roztworów wodorotlenku toru w kwasie azotowym. Jest to najbardziej rozpowszechniona w handlu sól torowa, używana w szczególności do przygotowywania t. zw. siatek auerowskich (por. str. 513). Rozpuszcza się ona łatwo zarówno w wodzie, jak i w alkoholu i tworzy sole podwójne z azotanami potasowców i wapniowców, które doskonale nadają się do krystalizacji i do oddzielania toru od pierwiastków ziem rzadkich, które mu zawsze towarzyszą w piasku monacytowym. ☒

⊗ *E. Węglan toru* tworzy z węglanem amonu oraz z węglanami potasowców rozpuszczalne w wodzie sole zespolone ogólnego typu $\text{Me}_6^I[\text{Th}(\text{CO}_3)_5]$, w których tor wchodzi w skład anjonu. Na rozpuszczalności tych soli w wodzie polega również metoda, stosowana do oddzielania toru od pierwiastków ziem rzadkich. ⊗

⊗ *F. Nadtlenek toru* powstaje z roztworów soli toru przez zadanie ich wodą utlenioną w postaci galaretowatego osadu, podobnego do nadtlenków tytanu i cyrkonu, ale trwalszego od nich. Nadtlenek toru różni się od nadtlenków innych tytanowców również tem, że nie tworzy ani kwasu, ani soli »nadkwaśnych«. Schwarzwald przypisuje mu wzór $\text{Th}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i następującą budowę cząsteczki:



⊗ Tor, podobnie jak inne pierwiastki o największych ciężarach atomowych, zajmujące miejsca w ostatnim szeregu poziomym układu okresowego, jest pierwiastkiem promieniotwórczym. ⊗

6. PROMIENIOTWÓRCZOŚĆ TORU.

⊗ Promieniotwórczość toru została odkryta w r. 1898, wkrótce po odkryciu promieniotwórczości uranu i radu przez M. Curie-Skłodowską i G. C. Schmidta. Ponieważ tor jest daleko bardziej rozpowszechniony w przyrodzie, aniżeli rad i aktyn, przeto pierwsze badania nad produktami rozpadu pierwiastków promieniotwórczych były wykonane na torze. Już w r. 1899 Rutherford odkrył »emanację« toru, zanim jeszcze zostały odkryte »emanacje« radu i aktynu (por. str. 263 i 283). Badania Rutherforda i innych badaczy dowiodły, że tor jest »protoplastą« osobnego szeregu pierwiastków promieniotwórczych, zwanego »szeregiem torowym« (por. str. 284 i dalsze). Tor »naturalny« zawiera oczywiście wszystkie pierwiastki tego szeregu w stanie »równowagi promieniotwórczej« (podobnie jak uran zawiera wszystkie produkty promieniotwórczego rozpadu uranu). Otrzymanie »czystego« toru i dokładne oddzielenie tego pierwiastka od innych promieniotwórczych produktów jest operacją bardzo trudną.

Z badań Geigera i Rutherforda wynika, że tor wysyła wyłącznie promienie α o zasięgu 2,72 cm. Średni okres trwania toru, obliczony przez tych samych badaczy na podstawie pomiarów scyntylacji (por. str. 243), wynosi 19 miliardów lat. Jest on więc najbardziej długotrwały ze wszystkich znanych pierwiastków promieniotwórczych. ☒

☒ Bezpośrednimi produktami rozpadu toru są: mezotor 1 i mezotor 2, zbadane przez O. Hahna. Mezotor 1 jest izotopem radu, — zgodnie z regułą przesunięć Soddy'ego i Fajansa, według której produkt przemiany alfa zajmuje w układzie okresowym miejsce o 2 jednostki niższe od swego poprzednika (str. 289). Mezotor 1 należy więc do drugiej grupy układu okresowego i może być wydzielony z roztworu azotanów baru i toru (zawierającego produkty jego rozkładu) przez strącenie osadu siarczanu baru. Pierwiastek ten promieniuje miękkimi promieniami β . Ponieważ jego okres półtrwania wynosi 6,7 lat, przeto znajduje on zastosowanie w medycynie do naświetlania, jako namiastka radu, jest on bowiem znacznie tańszy od tego ostatniego. Wskutek rozpadu mezotoru 1 powstaje mezotor 2 o znacznie krótszym okresie półtrwania, wynoszącym zaledwie 6 godzin. Mezotor 2 wysyła promienie β i zamienia się na radjotor, będący izotopem jonu. Z radjotoru powstaje wreszcie tor X, będący izotopem radu, a więc podobny do niego we wszystkich własnościach. ☒

☒ Tor X otrzymany był, jako jeden z produktów rozpadu toru, podczas pierwszych badań promieniotwórczości toru przez Rutherforda i Soddy'ego. Metoda, stosowana przez tych autorów do wydzielenia toru X i oddzielenia go od toru i innych zawartych w nim pierwiastków promieniotwórczych, polegała na strącaniu roztworu azotanu toru, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ amoniakiem. Tor strąca się w tych warunkach z roztworu w postaci wodorotlenku $\text{Th}(\text{OH})_4$. Rutherford i Soddy stwierdzili, że osad ten posiada zaledwie nieznaczną zdolność promieniotwórczą, przeważna zaś część pierwotnej promieniotwórczości preparatu torowego pozostaje w roztworze. Może być ona skoncentrowana po przesączeniu roztworu przez odparowanie. Pozostała po odparowaniu roztworu drobna ilość osadu zawiera pierwiastek ThX, który jest 1000 razy bardziej promieniotwórczy od pierwotnego preparatu torowego (jeżeli porównać jednakowe masy obu preparatów). ☒

⊗ Na uwagę zasługuje zmiana promieniotwórczości toru X w czasie. Zmienność tę ilustruje rys. 91, podany na str. 285. Z przebiegu krzywej I wynika, że promieniotwórczość toru X w ciągu 1-go dnia wzrasta, następnie zaś spada dość szybko i po pewnym czasie zanika niemal zupełnie. Jeżeli jednocześnie badać promieniotwórczość pozostałego osadu $\text{Th}(\text{OH})_4$, która jest początkowo bardzo mała, to można przekonać się, że promieniotwórczość tego osadu początkowo spada, później zaś stale wzrasta, osiągając po pewnym czasie tę samą wartość, jaką posiadał pierwotny preparat torowy przed strąceniem (por. krzywą II na rys. 91). Z przebiegu obu krzywych, pokazanych na rys. 91, wynika, że suma promieniotwórczości toru, znajdującego się w osadzie $\text{Th}(\text{OH})_4$, i toru X jest zawsze stała, co dowodzi, że tor X jest produktem rozpadu czystego toru, jak to zostało dowiedzione dla radu i jego emanacji na str. 266. ⊗

⊗ Początkowy wzrost promieniotwórczości toru X, zaznaczający się w maksimum, osiąganym przez krzywą I w ciągu dnia 1-go, wynika stąd, że z toru X powstaje początkowo pierwiastek jeszcze aktywniejszy niż sam tor X. Rutherford dowiódł, że tym pierwiastkiem jest »gaz promieniotwórczy«, czyli t. zw. emanacja toru, zwana też »toronem«. ⊗

⊗ Ze względu na dostępność toru i aktywność jego emanacji można ją łatwo zademonstrować zapomocą prostego przyrządu, opisanego na str. 286. ⊗

⊗ Z liczb, podanych w tablicy 52 na str. 286 wynika, że rozpad emanacji toru potwierdza doskonale podstawowe prawo wykładnikowe rozpadu pierwiastków promieniotwórczych, podane na stronie 267:

$$\ln J = \ln J_0 - \lambda t,$$

w którym λ oznacza stałą szybkości rozpadu emanacji toru, J promieniotwórczość w czasie t , J_0 promieniotwórczość początkową. »Stała przemiany« emanacji toru jest znacznie mniejsza od »stałej przemiany« radonu: okres półtrwania toronu wynosi 54,5 sek. (okres półtrwania radonu wynosi natomiast 3,825 dni). ⊗

⊗ Ze względu na własności fizyczne i chemiczne oraz na miejsce, zajmowane przez ten pierwiastek w układzie okresowym, należy zaliczyć toron do grupy »gazów szlachetnych«

(czyli helowców, opisanych w tomie I na str. 613). Toron jest izotopem radonu i aktynonu. ☒

☒ Rozpad toronu odbywa się w istocie podług tego samego schematu, jaki charakteryzuje rozpad dwóch pozostałych »emancypacji«: radonu i aktynonu. Zasadnicze cechy produktów promieniotwórczych szeregu torowego, a mianowicie toru A, toru B, toru C, toru C' i toru C'' są podane w poniższej tablicy 93. Zaznaczyć należy, że tor C ulega jednocześnie podwójnej przemianie: na tor C' i na tor C'', które dają wspólny ostatni, niepromieniotwórczy pierwiastek szeregu torowego: tor D, będący izotopem ołowiu. Na szczególną uwagę zasługuje ta okoliczność, że tor C' jest bodaj najmniej trwałym ze znanych pierwiastków promieniotwórczych, jego okres półtrwania wynosi bowiem zaledwie 10^{-11} sek. ☒

☒ Pierwiastki szeregu torowego, który stanowi — o ile dotąd wiadomo — zupełnie samodzielny szereg promieniotwórczy, nie pozostający w związku genetycznym z szeregiem uranoworadowo-aktynowym, są przytoczone w porządku ich powstawania w tablicy 93. ☒

TABLICA 93.

Drzewo genealogiczne toru.

Pierwiastek	Symbol	Promieniowanie	Nr. porz.	Ciepota atomowy	Okres półtrwania	Grupa
tor . . .	Th	α	90	232,1	$16,5 \cdot 10^9$ lat	IV
mezotor I .	MsTh ₁	β	88	228	6,7 lat	II
mezotor II .	MsTh ₂	β	89	228	6,0 godz.	III
radjotor .	RdTh	α	90	228	1,90 lat	IV
tor X . .	ThX	α	88	224	3,64 dni	II
toron . .	Thn	α	86	220	54,5 sek	O (VIII)
tor A . .	ThA	α	84	216	0,14 sek	VI
tor B . .	ThB	β	82	212	10,6 godz.	IV
tor C . .	ThC	α, β	83	212	60,8 min.	V
tor C' . .	ThC'	α	84	212	10^{-11} sek.	VI
tor C'' . .	ThC''	β	81	208	3,20 min	III
tor D . .	ThD	—	82	208,0	∞	IV
(ołów torowy)						☒

⊗ Tor, należący do IV grupy układu okresowego, zajmuje w nim miejsce 90-te. W szeregu torowym znajdujemy tylko 1 izotop toru (t.j. pierwiastek, zajmujący to samo miejsce w układzie okresowym): radjotor. Ogólna liczba izotopów toru wynosi 6. Przytaczamy ich własności w tablicy 94. ⊗

⊗

TABLICA 94.
Plejada izotopów toru.

Pierwiastek	Symbol	Promie- niowanie	Nr. porz.	CieŜar atomowy	Okres półtrwa- nia	Grupa
radioaktywny .	RdAc	α	90	(226)	18,9 dni	IV
radjotor . . .	RdTh	α	90	228	1,90 lat	IV
jon	Jo	α	90	230	$8,2 \cdot 10^4$ lat	IV
uran Y . . .	UY	β	90	231	27,8 godz.	IV
tor	Th	α	90	232,1	$16,5 \cdot 10^9$ lat	IV
uran X ₁ . . .	UX ₁	β	90	234	23,8 dni	IV ⊗

XI. WANADOWCE.

1. OGÓLNY CHARAKTER.

⊗ A. *Występowanie*. Zauważyliśmy już poprzednio, że w każdej grupie układu okresowego pierwiastki drugiej podgrupy występują w przyrodzie rzadziej, niż pierwiastki pierwszej. Ta ogólna reguła dotyczy również podgrupy wanadowców, do której należą cztery pierwiastki: *wanad*—V, *niob*—Nb, *tantal*—Ta i *protaktyn*—Pa. Najwięcej rozpowszechniony jest wanad. Znajdujemy go w roscoelicie, złożonym krzemianie, zawierającym wanad pod postacią trójtlenku V_2O_3 , wanadynie, zawierającym wanadan ołowiu: $Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$, karnotycie (minerale zawierającym rad) i w niektórych innych minerałach. Wszystkie te minerały występują przeważnie w Ameryce północnej (w Kalifornji i w Kolorado) oraz w Australji Południowej. Niob i tantal występują w dwóch minerałach: niobicie i tantalicie, które są ze sobą izomorficzne. Niobit jest to nioban żelazawy: $Fe(NbO_3)_2$, tantalit zaś jest tantalaniem żelazawym o podobnym składzie: $Fe(TaO_3)_2$. Oba te minerały spotykają się w wielu miejscowościach.

ciach w bardzo wielkiem rozproszeniu. Najobficiej występują w Ameryce Północnej oraz na Północy Europy: w Grenlandji i Finlandji. Protoaktywny jest najrzadszym z wanadowców: wchodzi on wraz z aktywnym w skład promieniotwórczych minerałów uranowych. Na jedną tonnę uranu przypada nie więcej, niż 129 miligramów protoaktywnu. ☒

☒ *B. Oddzielanie.* Wanad oddzielamy od innych pierwiastków, towarzyszących mu w minerałach wanadowych, przez ich stapianie z topnikami, t. j. krzemianami, tworzącymi łatwo-topliwe żużle. Wanad, gromadzący się w żużlach w postaci soli kwasu wanadowego, wylugowuje się następnie i zamienia na bezwodnik: V_2O_5 . ☒

☒ Niobit i tantalit stapia się z kwaśnym siarczanem potasu, który zamienia niob i tantal na *siarczany*. Pozostałą masę gotuje się po stopieniu z wodą. Siarczany niobu i tantalu ulegają wówczas hydrolizie, zamieniając się na kwasy, nierozpuszczalne w wodzie i tworzące koloidalne osady, czyli hydrozele. Osady te rozpuszcza się w mocnym kwasie fluorowodorowym; po dodaniu nadmiaru fluorku otrzymuje się sole potasowe *fluorokwasów*. Kwas niobowy tworzy *oksyfluoronioban potasu* o składzie: $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$, łatwo rozpuszczalny w wodzie. Kwas tantalowy natomiast tworzy *fluorotantalany potasu*: K_3TaF_7 , trudno rozpuszczalny w wodzie. Sole te rozdziela się zapomocą cząstkowej krystalizacji. ☒

☒ *C. Własności pierwiastków.* Wanad, niob i tantal znane są jako metale o szarym połysku, podobne do stali. Są one twarde, ciągliwe i posiadają bardzo wysokie temperatury topnienia, które wzrastają wraz z ciężarem atomowym pierwiastków. W zwykłej temperaturze nie utleniają się w powietrzu, dają się jednak spalać w sprężonym tlenie i tworzą pięciotlenki. Nie rozpuszczają się ani w mocnych kwasach, ani w ługach. Tylko wanad rozpuszcza się w obecności środków utleniających, np. kwasu azotowego lub wody królewskiej. Niob i tantal natomiast nie rozpuszczają się nawet w gorącej wodzie królewskiej. Jedynym rozpuszczalnikiem wszystkich trzech metali jest kwas fluorowodorowy. ☒

☒ Aczkolwiek wanadowce posiadają fizyczne własności metali, są jednak pierwiastkami *amfoterycznymi*: w związkach pięciowartościowych, odpowiadających najwyższemu stopniowi ich utlenienia, posiadają charakter kwasowy, podczas

gdy w związkach o niższym stopniu utlenienia występują w charakterze pierwiastków słabo-zasadowych. ☒

☒ Wartościowość wanadowców jest zmienna, podobnie do wartościowości azotowców. Znane są więc związki dwu-, trój-, cztero-, i pięcio-wartościowe. Te ostatnie są najtrwalsze. Niskowartościowe związki wanadu są lepiej znane, niż trój- i cztero-wartościowe związki niobu, które są bardzo nietrwałe, podobnie do niskowartościowych związków tantalu. O protoaktynie i jego związkach dotąd nic niewiadomo z powodu rzadkości ich występowania. ☒

☒ Wanadowce pochłaniają mniejsze ilości wodoru, niż tytanowce. Nie tworzą one jednak wodorków o stałym składzie. ☒

☒

TABLICA 95.

Własności wanadowców

Własność	V	Nb	Ta
Ciężar atomowy	50,95	93,5	181,36
Gęstość	5,7	12,7	16,6
Objętość atomowa	8,94	7,36	10,93
Ciepło właściwe	0,115	—	0,034
Temperatura topnienia . . .	1750°	1950°	3027° ☒

☒ *D. Zastosowania.* W praktyce wanad jest szerzej stosowany niż inne pierwiastki tej samej podgrupy. Używa się go do fabrykacji »stali wanadowej«, zawierającej około 0,2% wanadu. Stal wanadowa jest mocniejsza, bardziej ciągliwa niż zwykła stal i posiada większy współczynnik wytrzymałości. Ze względu na trudności techniczne otrzymywania czystego wanadu, wytwarza się do celów przemysłowych przeważnie stopy wanadu z żelazem, czyli t. zw. *ferrowanad*. Stop ten otrzymuje się metodą aluminotermiczną przez odtlenienie żużli wanadowych zapomocą mieszaniny glinu z żelazem w tyglach. Reakcja odtlenienia, wywołana w jednym miejscu przez zapalenie taśmy magnezowej, rozprzestrzenia się w całej masie i doprowadza ją do żarzenia dzięki znacznemu ciepłu, występującemu podczas reakcji. W przemyśle używane są również stopy wanadu z miedzią. ☒

☒ Kwas wanadowy i jego sole są doskonałymi katalizato-

rami pewnych reakcyj utleniania. Na tem opiera się ich zastosowanie w przemyśle do utleniania związków organicznych, fabrykacji bezwodnika siarkowego metodą kontaktową i w innych reakcjach utleniania. ☒

☒ Niob posiada bardzo ograniczony zakres zastosowań. Znajduje on zastosowanie w prostownikach elektrolitycznych, jako materiał anody, gdyż ulega w kwasie siarkowym silnej pasywizacji i wskutek tego przepuszcza prąd tylko w jednym kierunku. ☒

☒ Stosując tantal, wyzyskuje się jego twardość i odporność chemiczną. Znane są zastosowania tantalu do wyrobu instrumentów chirurgicznych i dentystycznych zamiast platyny oraz do »wiecznych piór«, narówni ze złotem i piórami o końcówkach irydowych. Dawniej używano tantal również do wyrobu włókien w żarówkach. Obecnie tantal został jednak w zupełności wyparty z przemysłu żarówkowego przez włókna, wyrabiane z pojedynczych kryształów wolframu. ☒

2. W A N A D, V.

☒ Wanad tworzy cztery szeregi związków. Przedstawicielami ich są cztery tlenki wanadu: VO , V_2O_3 , VO_2 i V_2O_5 . Dwuwartościowe związki wanadu posiadają charakter soli, w których wanad zajmuje miejsce metalu. W miarę wzrostu wartościowości zasadowy charakter wanadu zanika, wzrasta się natomiast jego zdolność tworzenia kwasów. Pięciotlenek wanadu, V_2O_5 jest bezwodnikiem dość mocnego kwasu, którego sole są trwałe nawet w roztworach wodnych. ☒

DWUWARTOŚCIOWE ZWIĄZKI WANADU.

☒ A. *Tlenek 2-wartościowego wanadu*, VO otrzymuje się przez odtlenienie wyższych tlenków wanadu, np. V_2O_5 w strumieniu wodoru w temperaturze 1700° . Jest to czarny proszek, odznaczający się doskonałym przewodnictwem elektrycznym, nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny natomiast nawet w rozcieńczonych kwasach. Z kwasami tworzy on 2-wartościowe sole wanadu. ☒

☒ Ponieważ tlenek ten podobny jest z wyglądu do metali, przeto uważano go dawniej za metaliczny wanad. Obecnie nazywają go często »wanadylem«, ponieważ wchodzi bezpośred-

nio w połączenia z chlorowcami i tworzy związki z rodnikami kwasów, zachowując się tak, jak 2-wartościowy metal. Związki te, które będą opisane poniżej, nazywają się związkami wanadylowymi. ☒

☒ *B. Z roztworów soli 2-wartościowego wanadu wodorotlenki potasowców strącają brunatny bezpostaciowy osad wodorotlenku, $V(OH)_2$, który utlenia się nadzwyczaj szybko.* ☒

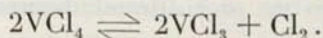
☒ *C. Dwuchlorek wanadu, VCl_2 powstaje podczas prażenia mieszaniny wodoru z parą czterochlorku wanadu w rurze, ogrzewanej do czerwonego żarzenia. Zielone błyszczące płatki tego związku rozpuszczają się w alkoholu, barwiąc go na niebiesko, i w eterze, który barwią na kolor zielony. Są one bardzo higroskopijne i rozpuszczają się łatwo w wodzie. Proces rozpuszczania się jest jednak połączony z rozkładem wody i wydzielaniem wodoru. Dwuchlorek wanadu utlenia się podczas tej reakcji na związki trójwartościowego wanadu.* ☒

☒ *D. Siarczan 2-wartościowego wanadu, $VSO_4 \cdot 7H_2O$ otrzymuje się podczas odtleniania siarczanu 3-wartościowego wanadu w wodnym roztworze. Odtlenianie odbywa się zapomocą cynku, amalgamatu sodu albo elektrolitycznej redukcji. Tworzy on fioletowe kryształy, izomorficzne z wiotrytami np. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. W wodnym roztworze rozkłada powoli wodę, podobnie do dwuchlorku wanadu. Z siarczanami potasowców tworzy trudnorozpuszczalne sole podwójne, np.: $VSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$, które są nieco trwalsze od siarczanu dwuwartościowego wanadu.* ☒

3-WARTOŚCIOWE ZWIĄZKI WANADU.

☒ *A. Trójtlenek wanadu, V_2O_3 otrzymuje się przez odtlenianie pięciotlenku wanadu wodorem albo węglem w wysokiej temperaturze. Jest to czarny proszek krystaliczny o bardzo wysokiej temperaturze topnienia.* ☒

☒ *B. Trójdlorek wanadu, VCl_3 powstaje przez rozszczepienie czterochlorku wanadu:*



Krystalizuje w lśniących płatkach koloru liljowego. W zakwaszonej wodzie rozpuszcza się bez rozkładu, tworząc zielony roztwór, z którego po wyparowaniu wydzielają się zielone kryształy: $VCl_3 \cdot 6H_2O$. ☒

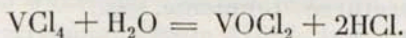
⊗ *C. Trójfluorek wanadu*, VF_3 otrzymuje się przez krystalizację roztworu wodorotlenku 3-wartościowego wanadu w kwasie fluorowodorowym. Po wyparowaniu wydzielają się z roztworu ciemnozielone kryształy wodzianu, posiadającego skład: $\text{VF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Trójfluorek wanadu łączy się z fluorkami potasowców i tworzy sole zespolone, zwane fluorowanadynami, np.: K_2VF_5 . ⊗

⊗ *D. Siarczan 3-wartościowego wanadu* otrzymuje się przez redukcję 5-wartościowych związków wanadu w kwasie siarkowym zapomocą prądu elektrycznego. Z kwaśnego roztworu wydziela się kwaśny siarczan, który przez ogrzewanie zamienia się na siarczan obojętny: $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$. Sól ta tworzy również sole zespolone z siarczanami metali jednowartościowych: siarczanowanadyny, np. $\text{KV}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, których skład przypomina skład aluinów. ⊗

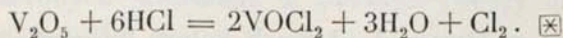
4-WARTOŚCIOWE ZWIĄZKI WANADU.

⊗ *A. Dwutlenek wanadu*, VO_2 powstaje podczas stapiania pięciotlenku wanadu, V_2O_5 z kwasem szczawiowym. Ciemnoniebieskie kryształy dwutlenku posiadają charakter amfoteryczny, rozpuszczają się bowiem łatwo podczas ogrzewania zarówno w kwasach, jak i w zasadach. ⊗

⊗ *B. Czerochlorek wanadu*, VOCl_4 powstaje przez działanie chloru na wanad albo przez przepuszczanie mieszaniny trójchlorku wanadu z chlorkiem siarki przez rurę, ogrzaną do czerwonego żaru. Jest to gęsta ciemnobrunatna ciecz, wrząca w 154° . Dzięki dużej lotności daje się oddzielić zapomocą destylacji od ubocznych produktów reakcji. Powyżej temperatury wrzenia czerochlorek wanadu ulega rozkładowi na trójchlorek wanadu i na wolny chlor (patrz wyżej). W wodzie ulega on hydrolizie i tworzy *dwuchlorek wanadyłu*, VOCl_2 :



Ten sam związek powstaje również podczas działania stężonego kwasu solnego na pięciotlenek wanadu:

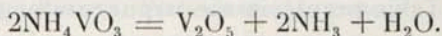


⊗ *C. Siarczan wanadyłu*, VOCl_4 . 4-wartościowy wanad jest zbyt słabą zasadą, by mógł tworzyć trwałe sole. W tych reakcjach, w których sole te mogłyby powstać, ulegają one na-

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

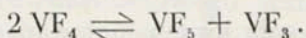
5-WARTOŚCIOWE ZWIĄZKI WANADU.

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



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

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



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

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

