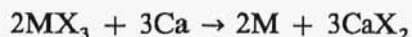


Kationy skandowców wykazują jedynie właściwości akceptorowe, czyli w reakcjach chemicznych mogą pełnić rolę reagentów kwasowych (ac) lub utleniaczy (ox). Właściwości kwasowe kationów  $M^{3+}$  skandowców w roztworach wodnych uwidaczniają się w reakcjach ich hydrolizy



Stopień hydrolizy zależy od siły elektroujemności kationów, która jest powiązana z promieniami jonowymi kationów i ich elektroujemnością rdzeniową, a która dobrze koreluje z wartościami wykładników stałych hydrolizy, wynoszącymi  $-4,61$  dla  $Sc^{3+}$ ,  $-9,08$  dla  $Y^{3+}$  i  $-7,33$  dla  $Lu^{3+}$ . Najsilniej więc w roztworach wodnych hydrolizują sole skandu, najslabiej itru. Hydroksokationy tworzące się w wyniku hydrolizy, lub w większym stężeniu w wyniku dodawania zasady, wchodzi w skład soli zasadowych skandowców krystalizujących z roztworów wodnych. Znacznie silniejsze oddziaływanie kwasowe kationów skandowców, w porównaniu z większością jedno- i dwudodatnich kationów innych pierwiastków, jest przyczyną mniejszej stabilności termicznej ich soli, np. węglanów, siarczanów, azotanów.

Kationy skandowców wykazują słabe właściwości utleniające. Ze względu na niskie wartości potencjałów normalnych, nie jest możliwa ich redukcja w roztworach wodnych. Redukcję  $M^{3+}$  do faz metalicznych przeprowadza się najczęściej metodami metalotermicznymi, np. redukując fluorki lub chlorki skandowców za pomocą metalicznego wapnia



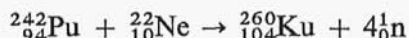
Oczyszczanie metali prowadzi się zwykle metodą destylacji pod próżnią ( $10^{-3}$ – $10^{-4}$  Pa) i w temperaturach powyżej 1973 K (patrz tabl. 53 –  $t_{\text{wrzenia}}$  faz metalicznych).

### 3.4.2. Tytanowce

#### 3.4.2.1. Ogólna charakterystyka tytanowców

Do grupy tytanowców należą pierwiastki bloku *dsp*, o czterododatnich ładunkach rdzeni – tytan, cyrkon, hafn. Również do tej grupy należy pierwiastek VI okresu o liczbie atomowej 104 i tymczasowej nazwie „unnilquadium” – Unq, otrzymywany sztucznie. Na kongresie IUPAC w 1997 roku została ostatecznie rekomendowana,

w miejsce używanej nazwy tymczasowej, nowa – Rutherfordium (Rf). Pierwiastek 104 został otrzymany w 1964 roku w Dubnej, w wyniku reakcji jądrowej pomiędzy jądrami plutonu i neonu



Otrzymano również inne jego izotopy o liczbach masowych od 253 do 262, wśród których znajduje się izotop 261 o najdłuższym półokresie rozpadu wynoszącym 65 sekund.

Charakterystyka rdzeni pierwiastków grupy tytanowców jest podana w tabl. 54. Na uwagę zasługuje duże zróżnicowanie przekroju czynnego jąder cyrkonu i hafnu na działanie ciepłych neutronów, co w powiązaniu z dużą odpornością korozyjną i wysokimi temperaturami topnienia faz metalicznych tych pierwiastków predestynuje je do zastosowań w reaktorach jądrowych.

Tablica 54  
Charakterystyka rdzeni tytanowców

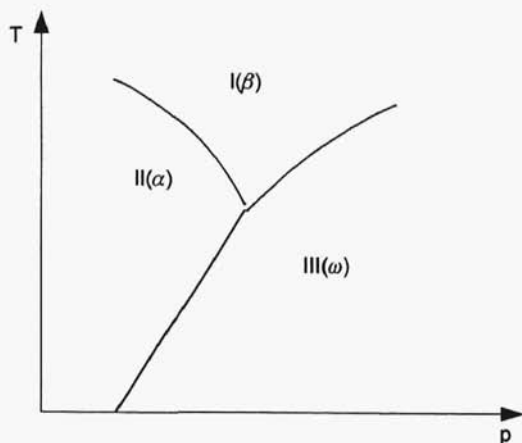
| Pierwiastek  |          | Ti   | Zr  | Hf  |
|--|----------|--|---|---|
| Właściwości  |          |  |   |   |
| Liczba atomowa   |          | 22   | 40  | 72  |
| Stabilne izotopy [%]   |          | 46 – 7,95<br>47 – 7,75<br>48 – 73,45<br>49 – 5,51<br>50 – 5,34 | 90 – 51,46<br>91 – 11,23<br>92 – 17,11<br>94 – 17,40<br>96 – 2,80 | 174* – 0,18<br>176 – 5,15<br>177 – 18,39<br>178 – 27,08<br>179 – 13,78<br>180 – 35,42 |
| [ ${}^{174}\text{Hf}^*$ , $\tau_{1/2} = 2 \cdot 10^{15}$ lat, $\alpha$ ] |          |  |   |   |
| Masa atomowa [j.m.a.]  |          | 47,90  | 91,22   | 178,49  |
| Częstość występowania w skorupie ziemskiej, masowa [ppm]                 |          | 6320   | 162   | 2,8   |
| Struktura rdzeni   |          | $K^2L^8M^8$  | $K^2L^8M^{18}N^8$   | $K^2L^8M^{18}N^{32}O^8$   |
| Energie jonizacji rdzeni [eV]  |          | 99   | 81  | 68  |
| Energie wiązania e przez rdzenie $M^{3+}$ [eV]                           | 1        | 43,3   | 34,4  | 33,4  |
|  | 2        | 27,5   | 23,1  | 23,3  |
|  | 3        | 13,6   | 13,1  | 14,9  |
|  | 4        | 6,8  | 6,8   | 6,8   |
| Promienie jonowe $M^{n+}$ dla $lk = 6$ [pm]                              | $M^{4+}$ | 60   | 72  | 71  |
|  | $M^{3+}$ | 67   |   |   |
|  | $M^{2+}$ | 80   |   |   |
| Promienie metaliczne [pm]  |          | 147  | 160   | 159   |

### 3.4.2.2. Fazy metaliczne i kationy tytanowców

W zwykłych warunkach fazy metaliczne tytanowców ( $\alpha$ -M lub MII) mają heksagonalne sieci krystaliczne najgęstszego upakowania z parametrami komórek podanymi w tabl. 55. Wszystkie trzy metale tworzą wysokotemperaturowe odmiany polimorficzne ( $\beta$ -M lub MI), z temperaturami przejść fazowych [(MII),( $\alpha$ )  $\rightarrow$  MI,( $\beta$ )] wynoszącymi, pod ciśnieniem 0,1 MPa, dla tytanu 1155 K, dla cyrkonu 1136 K a dla hafnu 2013 K. Wysokotemperaturowe odmiany mają regularne sieci krystaliczne najgęstszego upakowania – tabl. 55.

Wszystkie trzy metale tworzą również odmiany ciśnieniowe [ $\omega$ -M, MIII] (tabl. 55). Przejścia fazowe [MII  $\rightarrow$  MIII], w temp. 293 K, zachodzą dla tytanu pod ciśn.  $\sim 2$  GPa a dla cyrkonu pod ciśn.  $\sim 2,2$  GPa. Na diagramach fazowych ( $p, T$ ) punkty potrójne współistnienia wszystkich trzech odmian mają współrzędne: [TiI, TiII, TiIII-8 GPa,  $\sim 913$  K], [ZrI, ZrII, ZrIII –  $\sim 5,5$  GPa,  $\sim 973$  K] i [HfI, HfII, HfIII –  $\sim 30$  GPa,  $\sim 1803$  K]. Schematyczny ciśnieniowy diagram fazowy dla tytanowców przedstawiono na rys. 146. Przy ciśnieniach  $\sim 35$  GPa dla tytanu i cyrkonu zarejestrowano również odmiany MIV o strukturach regularnych wewnętrznie centrowanych.

Spośród tytanowców jedynie tytan tworzy proste kationy na niższych stopniach utleniania,  $Ti^{2+}$  i  $Ti^{3+}$ , które występują zarówno w roztworach wodnych, jak i w krystalicznych jonowych związkach ze



Rys. 146. Schematyczny diagram fazowy metalicznych tytanowców

Tablica 55  
Charakterystyka krystalograficzna jednopierwiastkowych faz tytanowców

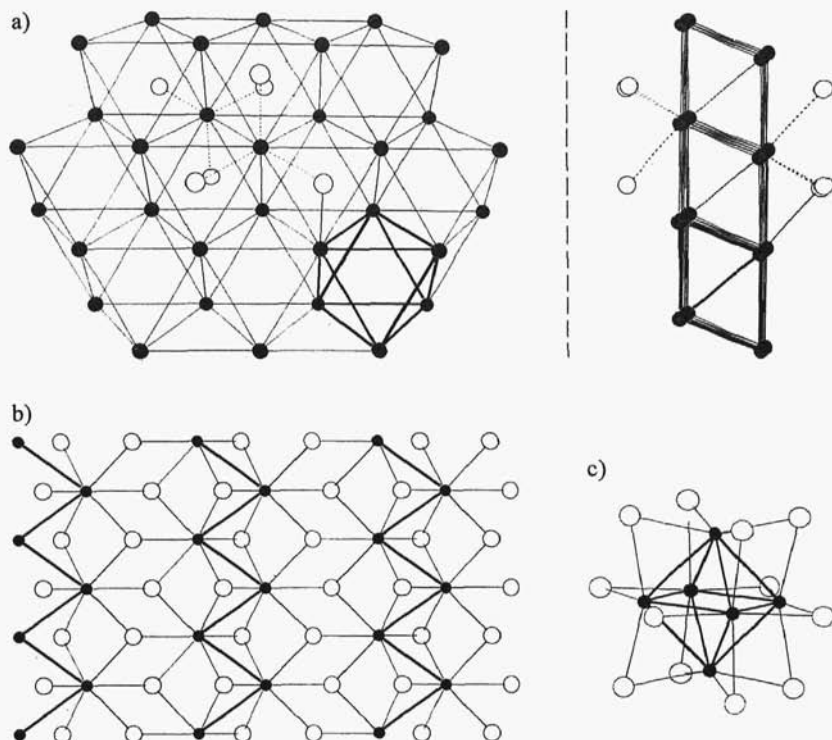
| Fazy metaliczne      | Warunki pomiaru              | Układ krystalograficzny | Grupa przestrzenna | Krawędzie komórek elementarnych [pm] |        |   | Z |
|----------------------|------------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------------------------|--------|---|---|
|                      |                              |                         |                    | a                                    | b      | c |   |
| Ti ( $\alpha$ , II)  | 293 K, $p_{\text{norm.}}$    | heksagonalny            | $P6_3/mmc$         | 295,11                               | 468,43 |   | 2 |
| Ti ( $\beta$ , I)    | 1173 K, $p_{\text{norm.}}$   | regularny               | $Im\bar{3}m$       | 330,65                               |        |   | 2 |
| Ti ( $\omega$ , III) | 293 K, 0,1 GPa               | w osiach heks.          | $P6_3/mmc$         | 462,5                                | 281,3  |   | 3 |
| Ti (IV)              | ?°C, 35 GPa                  | regularny               |                    | 327,6                                |        |   |   |
| Zr ( $\alpha$ , II)  | 298 K, $p_{\text{norm.}}$    | heksagonalny            | $P6_3/mmc$         | 323,12                               | 468,43 |   | 2 |
| Zr ( $\beta$ , I)    | 1173 K, $p_{\text{norm.}}$   | regularny               | $Im\bar{3}m$       | 360,90                               |        |   | 2 |
| Zr ( $\omega$ , III) | 293 K, 2,2 GPa               | w osiach heks.          |                    | 503,6                                | 310,9  |   | 3 |
| Zr (IV)              | ?, 35 GPa                    | regularny               |                    | 356,8                                |        |   |   |
| Hf ( $\alpha$ , II)  | 293 K, $p_{\text{norm.}}$    | heksagonalny            | $P6_3/mmc$         | 319,46                               | 505,11 |   | 2 |
| Hf ( $\beta$ , I)    | > 2053 K, $p_{\text{norm.}}$ | regularny               | $Im\bar{3}m$       | 361,5                                |        |   | 2 |
| Hf ( $\omega$ , III) | ~1800 K, 30 GPa              | w osiach heks.          |                    |                                      |        |   |   |

słabo polaryzowalnymi anionami, takimi jak  $F^-$  i  $O^{2-}$ . Kationy tytanowców na maksymalnym stopniu utlenienia  $M^{4+}$ , dzięki zbyt silnym oddziaływaniom kwasowym, nie występują w roztworach wodnych w postaci prostych uwodnionych jonów, a w fazie stałej tworzą związki ze znacznie większym udziałem wiązania kowalencyjnego. Cyrkon i hafn tworzą połączenia w fazie stałej na niższych stopniach utlenienia, zawierają one jednak nie proste kationy, lecz klasytery metaliczne obejmujące większą liczbę rdzeni tytanowców. Również tytan na niższych stopniach utlenienia tworzy z polaryzowalnymi anionami struktury klasterowe. Znane są proste związki cyrkonu, np.  $ZrCl$  i  $ZrBr$ , w których można wyodrębnić metaliczną podsić kationową  $Zr^+$  o uporządkowanej warstwowej strukturze (rys. 147a). Odległości  $Zr-Zr$  w podsieci  $Zr^+$  w  $ZrCl$  i  $ZrBr$  wynoszą odpowiednio 309 i 313 pm, a więc mniej niż w metalicznym cyrkonie. Stałe związki z anionami  $X^-$  fluorowców i dużym udziałem wiązania jonowego tworzą wszystkie tytanowce. W  $TiF_2$  kationy  $Ti^{2+}$  mają  $lk = 8$  (struktura fluorytu –  $CaF_2$ ) z odległościami  $Ti-F$  223 pm. Kationy  $M^{2+}$  w  $TiCl_2$ ,  $TiBr_2$  i  $ZrCl_2$  mają  $lk = 6$  z odległościami  $M-X$  wynoszącymi odpowiednio 250, 265 i 259,8 pm. Związki te mają struktury warstwowe. W  $ZrI_2$  można wyróżnić złożoną podsić kationową  $Zr^{2+}$  w formie łamanego łańcucha połączonych rdzeni cyrkonu z odległościami  $Zr-Zr$  wynoszącymi 318 pm, a więc zbliżonymi do odległości w metalicznym cyrkonie. Łańcuchy te są powiązane przez aniony  $I^-$  położone w odległościach 289–309 pm od rdzeni cyrkonu (rys. 147b).

Inna odmiana  $ZrI_2$  jest zbudowana z izolowanych klasterów  $Zr_6I_{12}$ , w skład których wchodzi ośmiościenny metaliczny klaster  $Zr_6^{12+}$ , a aniony jodkowe są umieszczone na każdej z dwunastu jego krawędzi (rys. 147c). Odległości  $Zr-Zr$  w klastrze wynoszą 320 pm, a  $Zr-I$  286 – 294 pm, zaś odległości między każdym rdzeniem cyrkonu z klastru a anionami  $I^-$  z sąsiednich klasterów są dłuższe i wynoszą 340 pm.

W tlenku  $TiO$  kation  $Ti^{2+}$  ma  $lk = 6$  (struktura typu  $NaCl$ ) z odległościami  $Ti-O$  wynoszącymi 209 pm.

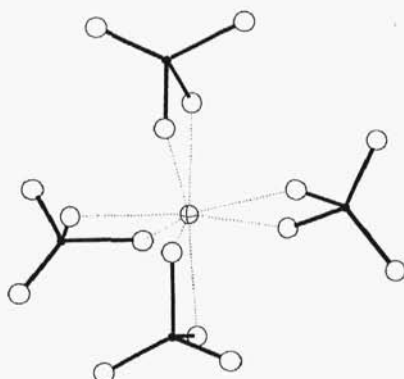
Kationy  $M^{3+}$  tytanowców oddziałują silniej na jednoujemne aniony fluorowców oraz na aniony tlenkowe. W związkach  $TiX_3$  kationy  $M^{3+}$  mają otoczenie ośmiościennie z odległościami:  $Ti-F$  194 pm,  $Ti-Cl$  245 pm,  $Ti-Br$  259 pm i  $Ti-I$  276 pm. Tworzenie się struktur



Rys. 147. Budowa podsieci kationowych w: a)  $\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{ZrBr}_2$ , b) i c)  $\text{ZrI}_2$

typu perowskitu w przypadku  $\text{TiF}_3$ , czy struktur warstwowych w  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiBr}_3$  z dużymi odległościami pomiędzy rdzeniami tytanu, świadczą o braku metalicznych oddziaływań pomiędzy nimi. Jednak struktury części związków  $\text{MX}_3$  z kationami  $\text{M}^{3+}$ , które mają ośmiościenne otoczenie, są zbudowane z ośmiościanów połączonych przeciwległymi trójkątnymi ścianami. Tworzą one nieskończone łańcuchy z liniowym ułożeniem kationów  $\text{M}^{3+}$ , pomiędzy którymi odległości M-M są krótsze od odległości rdzeni w metalu, co może świadczyć o oddziaływaniach metalicznych w tych związkach. W łańcuchowych odmianach  $\text{MX}_3$  odległości M-M wynoszą: 291 pm w  $\text{TiCl}_3$ , 307 pm w  $\text{ZrCl}_3$  i 314,5 pm w  $\text{ZrI}_3$ . Również w tlenku tytanu  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  kationy  $\text{Ti}^{3+}$  mają zdeformowaną koordynację ośmiościnną, a w strukturze występują pary połączonych

ścianami ośmiościanów z krótkimi odległościami Ti-Ti wynoszącymi 258 pm, inne odległości Ti-Ti w tym tlenku wynoszą 299 pm. Właściwości kwasowe kationów  $M^{4+}$  tytanowców w roztworach wodnych są niezwykle silne,  $Ti_{aq}^{4+}$  nie występuje, natomiast kationy  $Zr_{aq}^{4+}$  i  $Hf_{aq}^{4+}$  mogą występować w silnie kwasowym środowisku z anionami o słabych zdolnościach kompleksujących, np.  $ClO_4^-$ . W krystalicznych chloranach(VII) –  $Ti(ClO_4)_4$  i  $Hf(ClO_4)_4$ , rdzenie  $M^{4+}$  wiążą 4 aniony  $ClO_4^-$ , z których każdy jest powiązany przez dwa aniony tlenkowe ( $lk_{M^{4+}} = 8$ ), tworząc izolowane cząsteczki (rys. 148). Odległości M-O w chloranach(VII) tytanu(IV) i hafnu(IV) wynoszą odpowiednio: od 172 do 253 pm oraz od 208 do 225 pm.



Rys. 148. Otoczenie kationów  $Zr^{4+}$  i  $Hf^{4+}$  w  $M(ClO_4)_4$

W tlenku  $TiO_2$  (występującym w trzech odmianach – rutyl, brukit i anataz) rdzenie tytanu mają  $lk = 6$ , z odległościami Ti-O wynoszącymi dla rutylu od 194 do 199 pm. W  $ZrO_2$  i  $HfO_2$  rdzenie mają  $lk = 7$  z odległościami Zr-O wynoszącymi 200–228 pm i Hf-O 203–225 pm.

Charakterystyka fizykochemiczna faz metalicznych tytanowców jest podana w tabl. 56.

Srebrzystobiałe, metaliczne tytanowce mają wysokie temperatury topnienia i wrzenia. Charakteryzują się dużą wytrzymałością mechaniczną i są plastyczne. Lite metale są odporne na korozję, na powietrzu w temperaturach pokojowych są bierne chemicznie i trwałe, nie reagują z wodą. W postaci proszków są znacznie bardziej reaktywne. Para wodna w wysokich temperaturach utlenia tytanowce do

Tablica 56  
Charakterystyka fizykochemiczna jednopierwiastkowych faz tytanowców

| Właściwości faz metalicznych  | Ti   | Zr                     | Hf                     |
|---|--|------------------------|------------------------|
| Gęstość [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]   | 4,54   | 6,51                   | 13,3                   |
| Temperatura topnienia [K]   | 1933   | 2125                   | 2503                   |
| Temperatura wrzenia [K]   | 3560   | 4650                   | 5470                   |
| Praca wyjścia [eV]  | 4,0  | 3,9 – 4,1              | 3,20                   |
| Energia sieci krystalicznej [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]                             | 470  | 584                    |                        |
| Przewodnictwo elektryczne [ $\text{MS} \cdot \text{m}^{-1}$ ]                                 | 2,38   | 2,37                   | 2,84                   |
| Potencjał normalny [V]<br>$\text{M}^{n+}/\text{M}^0$  | $\text{Ti}^{2+} - 1,75$<br>$\text{Ti}^{3+} - 1,21$ | $\text{Zr}^{4+} - 1,5$ | $\text{Hf}^{4+} - 1,7$ |
| Przenikalność magnetyczna [ $\text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^3$ ]                               | $+4,0 \cdot 10^{-8}$                               | $+1,68 \cdot 10^{-8}$  | $+5,3 \cdot 10^{-9}$   |
| Przewodnictwo cieplne<br>w temp. 300 K [ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ] | 21,9   | 22,7                   | 23                     |
| Ciepło właściwe $c_p$ [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ]                | 25,0   | 25,4                   | 25,7                   |
| Entropia molowa [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ]                      | 30,6   | 39,0                   | 43,6                   |

dwutlenków, a cyrkon i hafn, w temperaturach powyżej 573 K, oprócz tlenków tworzą również wodorki  $\text{MH}_2$  ( $\delta$ -faza).

Reaktywność metalicznych tytanowców z kwasami i zasadami w roztworach wodnych jest ograniczona. Nie reagują one z kwasem azotowym, gdyż ulegają pasywacji. Nie reagują z rozcieńczonymi kwasami mineralnymi i zasadami, roztwarzają się dopiero w gorących roztworach stężonych kwasów: fluorowodorowego, solnego i siarkowego, oraz w wodzie królewskiej. Metaliczny tytan reaguje z kwasami organicznymi: mrówkowym, octowym i szczawiowym, tworząc kompleksy. W roztworach wodnych, metaliczny tytan może być utleniony do kationów  $\text{Ti}^{2+}$  i  $\text{Ti}^{3+}$ , a powstające w wyniku utleniania tytanowców jony  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  i  $\text{Hf}^{4+}$ , dzięki bardzo silnym oddziaływaniom kwasowym, hydrolizują i wytrącają się z roztworu w postaci tzw. uwodnionych tlenków  $\text{MO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  lub soli zasadowych, zawierających złożone okso- i hydroksokationy tytanowców, lub też tworzą w roztworze jony kompleksowe.

Tytanowce łatwo reagują w podwyższonych temperaturach z wodorem z utworzeniem szeregu faz wodorkowych. Pochłanianie wodoru zachodzi początkowo bez zmian struktury krystalicznej metalu, staje się on jedynie twardy i kruchy, dopiero przy większych zawartościach wodoru następują zmiany strukturalne. Reakcje wiązania wodoru są odwracalne. W wyższych temperaturach i pod próżnią następuje z powrotem wydzielanie wodoru.

Lite metale, ogrzewane w atmosferze tlenu do temperatury ok. 873 K, ulegają pasywacji, pokrywając się ściśle przylegającą do metalu warstwą tlenkową. Dopiero powyżej temp. 973 K warstwy tlenkowe stają się nieszczelne, dlatego obróbkę plastyczną tych metali prowadzi się w atmosferze ochronnej, np. helu.

W reakcjach z dwufluorowcami tytanowce tworzą w podwyższonych temperaturach kowalencyjne halogenki  $MX_4$ . Najbardziej reaktywny jest dwufluor, który np. z cyrkonem reaguje już w temperaturze pokojowej, reakcja zaś z dwuchlorem przebiega w temp. 473–573 K.

Metaliczne tytanowce w reakcjach przebiegających w podwyższonych temperaturach z siarką, selenem i tellurem, tworzą szereg związków o zmiennych stechiometriach, np.  $Ti_8S_3$ ,  $Ti_5Te_4$ ,  $TiTe_2$ ,  $Zr_9S_2$ ,  $TiS$ ,  $ZrS$  itp. Najczęściej są to fazy wykazujące metaliczne przewodnictwo.

Z węglem i azotem, w temperaturach powyżej 1273 K, tytanowce tworzą węgliki i azotki o stechiometrii  $MX$  i strukturze NaCl – super-twarde i wysokotopliwe materiały o dobrym przewodnictwie metalicznym, np.  $TiC$  z  $t_f = 3698$  K,  $TiN$  –  $t_f = 3198$  K,  $HfC$  –  $t_f = 4163$  K,  $HfN$  –  $t_f = 3248$  K.

Właściwości kwasowe kationów  $M^{4+}$  tytanowców w roztworach wodnych są niezwykle silne. Jon  $Ti_{aq}^{4+}$  nie występuje, natomiast kationy  $Zr_{aq}^{4+}$  i  $Hf_{aq}^{4+}$  mogą występować w silnie kwasowym środowisku z anionami o słabych zdolnościach kompleksujących, np.  $ClO_4^-$ . Również kation  $Ti_{aq}^{3+}$  ulega w znacznym stopniu hydrolizie (wykładnik stałej hydrolizy wynosi 2,2). Kationy tytanowców na niższych stopniach utlenienia wykazują silne właściwości redukujące. Kationy  $Ti^{2+}$  i  $Ti^{3+}$ , zarówno w roztworach wodnych, jak i w stałych związkach, pod działaniem reagentów utleniających, ulegają utlenieniu do związków tytanowców na +4, najbardziej stabilnym stopniu utlenienia tej grupy pierwiastków.

Właściwości utleniające kationów tytanowców są słabe. Redukcja związków tytanu na +4 stopniu utlenienia do kationów  $Ti^{3+}$

i  $Ti^{2+}$  wymaga użycia silnych reduktorów, np. wodoru *in statu nascendi*. Otrzymanie faz metalicznych tytanowców nie jest możliwe ze związków w roztworach wodnych. Najczęściej, do otrzymania metalicznych tytanowców, stosuje się metody metalotermiczne. Tytan w postaci gąbki tytanowej otrzymuje się przez redukcję  $TiCl_4$  za pomocą ciekłego magnezu w temp. powyżej 873 K. Metaliczny cyrkon i hafn otrzymuje się m.in. z takich związków, jak:  $ZrF_4$ ,  $HfF_4$ ,  $K_2ZrF_6$  lub  $ZrO_2$ , przez ich redukcję metalicznym wapniem, magnezem, sodem lub wodorkiem wapnia  $CaH_2$ . W celu otrzymania bardzo czystych metali stosuje się metodę Van Arkela polegającą na rozkładzie jodków tytanowców  $MI_4$ .

### 3.4.3. Wanadowce

#### 3.4.3.1. Ogólna charakterystyka wanadowców

Do wanadowców należą pierwiastki bloku *dsp* o pięciododatnich rdzeniach – wanad, niob i tantal. Do grupy tej należy również, otrzymany sztucznie, radioaktywny pierwiastek VI okresu rdzeniowego o liczbie atomowej 105 i rekomendowanej przez IUPAC nazwie Dubnium (Db) w miejsce tymczasowej nazwy systematycznej „Unilpentium – Unp”. Otrzymano szereg izotopów tego pierwiastka o liczbach masowych od 255 do 263, z których najdłuższy półokres rozpadu – 34 sekundy, ma izotop 262.

Charakterystyka rdzeni pierwiastków tej grupy jest podana w tabl. 57.

#### 3.4.3.2. Fazy metaliczne i kationy wanadowców

Wanadowce tworzą fazy metaliczne o sieciach krystalicznych regularnych wewnątrznie centrowanych (grupa przestrzenna *Im3m*) z krawędziami komórek elementarnych wynoszącymi: dla wanadu 329,7 pm (298 K), dla niobu 330,05 pm (303 K) i dla tantalu 329,7 pm (298 K) i stechiometriach  $Z = 2$ . Nie stwierdzono odmian temperaturowych i ciśnieniowych tych faz.

Podobnie jak tytanowce, proste barwne kationy w roztworach wodnych tworzy jedynie wanad –  $V^{2+}$  i  $V^{3+}$ . W fazie stałej kationy  $M^{2+}$  i  $M^{3+}$  wanadowców są stabilizowane, jedynie z mało polaryzowalnymi, „twardymi” anionami  $F^-$  i częściowo  $O^{2-}$  i  $Cl^-$ . Z „miękkimi”, polaryzowalnymi anionami –  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $S^{2-}$ ,