

zračenja male energije koje bi uzrokovalo emisiju fotoelektrona i tako neutraliziralo ionsku struju. Zbog toga se mogu mjeriti tlakovi do  $10^{-10}$  mbar, a posebnim konstrukcijama i do  $10^{-12}$  mbar.

### PRIMJENA VAKUUMA

**Primjena vakuuma u metalurgiji.** Nepoželjne primjese u čeliku (nečistoće) uzrokuju promjene njegovih mehaničkih svojstava zbog utjecaja na strukturu. Najčešće su primjese kisik, fosfor i njihovi spojevi, te ugljikovi spojevi. Oni se mogu ukloniti isparivanjem s rastaljene površine čelika pri sniženom tlaku. Kroz talinu čelika propuhuje se inertni plin, najčešće argon, koji istjeruje mlaz rastaljenog čelika u evakuirani prostor. S mnoštva sitnih čeličnih kapljica velike ukupne površine plinovi se isparuju i odvođuju, najčešće uljnim ejektorskim pumpama koje imaju veliku brzinu isisavanja pri tlaku  $\sim 1$  mbar.

Varijanta je tog postupka lijevanje rastaljenog metala u kalupe u evakuiranom prostoru. Tako se uklanja otopljeni kisik iz bakra koji se upotrebljava za rentgenske cijevi i u vakuumskoj tehnici.

Vakuuum se u metalurgiji primjenjuje i prilikom spajanja metalnih dijelova. On je pokatkad potreban pri tvrdom lemljenju metala jer se tako sprečava otapanje plinova iz atmosfere u rastaljenom materijalu lema. Budući da su i površine materijala čistije, dobivaju se kompaktni spojevi koji su mehanički stabilni i otporni na lom. Spajanje metala u vakuumu primjenjuje se kad je potrebna velika mehanička čvrstoća spoja, kao npr. u zrakovnoj industriji.

**Primjena vakuuma u kemijskoj, farmaceutskoj i prehrambenoj industriji.** Vakuuum se često primjenjuje prilikom pripreme nestabilnih kemijskih spojeva. To su obično tvari biološkog podrijetla koje su sklone raspadu na višim temperaturama ili one koje lako ulaze u kemijske reakcije sa sastojcima zraka na povišenom tlaku i temperaturi. Tipičan je takav primjer vakuum-ska destilacija, jer se vrelište tvari koja je nestabilna na povišenoj temperaturi može pri manjim tlakovima sniziti do sobne, pa i još niže temperature. Osim toga, prednost je vakuumske destilacije u tim uvjetima i to što se smanjuje broj sudara molekula u plinovitoj fazi pa i vjerojatnost kemijskih reakcija i time stvaranje nečistoća tijekom destilacije.

Vakuuum se primjenjuje i u frakcijskoj destilaciji, jer se time sprečava raspad osjetljivih tvari ili nepoželjne kemijske reakcije. Tako se dobivaju neki čisti vitamini, enzimi, sintetizirani i prirodni spojevi složena sastava, različiti farmaceutski proizvodi itd.

U svakodnevnom je životu dobro poznata primjena vakuuma u prehrambenoj industriji za pakiranje hrane, koja u tom stanju mnogo dulje zadržava kvalitetu i nije izvrnuta kvarenju. Prilikom liofilizacije radi se o isušivanju preparata u smrznutom stanju sublimacijom, s namjerom da se on konzervira a da se ne oštete njegova osnovna struktura i svojstva (v. *Konzerviranje hrane*, TE 7. str. 278). Materijal se zamrzava na što nižoj temperaturi u što kraćem vremenu i pri niskom tlaku, a voda se iz preparata sublimira i uklanja odsisavanjem. Tim se postupkom udio vlage smanjuje na  $\sim 1\%$ . Tako se konzerviraju mnogi antibiotici i krvna plazma, kojima je prije upotrebe dovoljno samo ponovno dodati potrebnu količinu vode.

**Primjena vakuuma u elektrotehnici i elektronskoj industriji.** Vrlo je česta i općepoznata primjena vakuuma u izradbi svjetlosnih izvora kao što su vakuumirane žarulje ili žarulje punjene plinovima pod niskim tlakom. Žaruljni se baloni višestruko isisavaju i propuhuju inertnim plinovima da bi se uklonio kisik i spriječila oksidacija volframne niti u žarulji. Neki se svjetlosni izvori prvo isisavaju, a zatim se, radi veće trajnosti, pune smjesom inertnih plinova. Za evakuaciju žaruljnih balona najčešće se primjenjuju kombinacije rotacijskih pumpa i pumpa Roots.

Česta je primjena vakuuma za sušenje transformatorskih ulja, za koja je važno da udio vlage bude što manji da bi se sačuvala njihova izolacijska svojstva. Isušuje se pri temperaturi 27 do 127 °C i pri smanjenom tlaku od  $\sim 10^{-2}$  mbar. Pritom se upotrebljavaju pumpe većih brzina isisavanja (rotacijske i pumpe Roots), pri čemu se pred ulaz u pumpu postavlja kondenzacijska stupica za uklanjanje vodene pare.

Poznata je primjena vakuuma u elektroničkoj industriji za izradbu elektronskih cijevi. U različitim katodnim cijevima,

među njima i cijevima za televizijske prijamnike i monitore na računalima, vakuum treba omogućiti nesmetan dolazak elektrona do ekrana. Pritom se mora postići vrlo visok vakuum, za što je potreban složen proces evakuacije i isplinjavanja dijelova koji se ugrađuju u elektronske cijevi.

Vakuuum se u elektroničkoj industriji mnogo primjenjuje prilikom različitih procesa kojima se fizikalnim putem na podlogu naporaju i talože tanki slojevi određenih materijala. Pritom je važno da srednji slobodni put molekula u vakuumskoj komori bude veći od dimenzija komore, da ne bi materijal koji se naporaju reagirao s molekulama zaostalim u komori.

**Primjena vakuuma u ostalim područjima.** Česta je primjena vakuuma u transportu materijala. Obično se upotrebljavaju posebne hvataljke iz kojih se može isisati zrak i smanjiti tlak na  $1 \cdot 100$  mbar, tako da one čvrsto prijanaju uz glatku plohu zbog razlika između unutrašnjeg i vanjskog, atmosferskog tlaka. Takve hvataljke služe za prijenos većih limenih i staklenih ploča. Tako hvataljka površine  $1 \text{ dm}^2$  s unutrašnjim tlakom od 1 mbar može podići željeznu ploču debljine 10 mm i površine  $1 \text{ m}^2$ .

Veliki uređaji za kemijsku analizu (spektrometar masa, spektrometri emitiranih, odbijenih ili prolaznih elektrona, spektrometri raspršenih iona i ostali, v. *Spektometrija*, TE 12, str. 150) i drugi složeni instrumenti (npr. elektronski mikroskop) nužno rade pod vakuumom, bilo zato da se izbjegne istodobno mjerenje komponenta zraka ili da se uklanjanjem zraka, tj. višestrukim povećanjem srednjeg slobodnog puta, spriječe sudari čestica (elektrona, iona).

U nuklearnoj je tehnici visoki ili ultravisoki vakuum potreban u akceleratorima, jer putanje čestica koje se ubrzavaju mogu biti duge i nekoliko kilometara, a pritom se čestice ne smiju sudarati s česticama zraka zaostalog u tome prostoru. To je posebno važno za akceleratorne uređaje gdje se ubrzane čestice održavaju u putanjama dulje vrijeme.

Grubi se vakuum primjenjuje u bolnicama za usisavanje prašine u operacijskim dvoranama, za odvođenje i prijenos tekućina, u porodiljstvu i sl.

LIT.: Glossary of Terms Used in Vacuum Technology. Pergamon Press, New York 1958. – A. E. Barrington, High Vacuum Engineering. John Wiley, New York 1963. – G. Lewin, Fundamentals of Vacuum Science and Technology, McGraw-Hill, New York 1965. – A. Roth, Vacuum Sealing Techniques. Pergamon Press, New York 1966. – G. L. Wessler, R. W. Carlson, Vacuum Physics and Technology, u zborniku: Methods of Experimental Physics. Academic Press, New York 1979. – J. Gasperić (urednik), Osnovne vakuumske tehnike, Zbornik predavanja. Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Ljubljana 1984.

H. Zorc

**VANADIJ** (Vanadium, V), kemijski element s atomnim brojem 23 i relativnom atomnom masom 50,9414. Nalazi se u četvrtoj periodi i V.A podskupini periodnog sustava elemenata, pripada skupini prijelaznih elemenata i ubraja se među teške metale. Prirodna izotopna smjesa vanadija sadrži dva stabilna izotopa:  $^{50}\text{V}$  (0,24%) i  $^{51}\text{V}$  (99,76%). Od radioaktivnih izotopa najdulje vrijeme poluraspada, 330 dana, ima izotop  $^{49}\text{V}$ . Elektronska je konfiguracija vanadijeva atoma  $[\text{Ar}]3d^34s^2$ .

U industrijskoj se praksi vanadij najviše upotrebljava kao sastojak slitina. Najvažnija je njegova slitina sa željezom (ferovanadij) koja služi za dobivanje specijalnog vanadijskog čelika.

Još 1801. godine otkrio je A. M. del Rio u meksičkoj olovnoj rudi novi element, koji daje obojene soli s kiselinama, ali se u njega posumnjalo pošto je H. V. Collett-Descoitils 1804. izvijestio da je ta ruda olovni kromat. N. G. Sefström otkriva 1830. u švedskom željezu i troski element koji naziva vanadium (prema nordijskoj boginji Vanadis), a iste godine F. Wöhler utvrđuje da meksička ruda sadrži olovni vanadat. J. J. Berzelius je od Sefströmov materijala pripravio više vanadijevih spojeva, ali je metalni vanadij prvi pripravio H. E. Roscoe tek 1867. zagrijavanjem vanadijeva diklorida u struji vodik.

Prosječni je maseni udio vanadija u litosferi  $\sim 1,35 \cdot 10^{-20}$ , što je razmjerno mnogo, više od poznatijih metala kao što su bakar i cink. Široko je rasprostranjen, pa je poznato više od 60 minerala koji sadrže vanadij. Najvažniji su minerali složeni vanadijev sulfid *padronit* (koloidna smjesa  $\text{V}_2\text{S}_5$  i sumpora,  $\sim 17\%$  V), koji

se nalazi u peruanskim Andama i Zambiji, zatim *vanadinit*,  $Pb_3(VO_4)_3Cl$ , s ~10% V, kojemu su nalazišta u Meksiku i sjeverozapadnoj Africi, *roskelit*, vanadijev tinjac koji sadrži do 20%  $V_2O_5$ , a pojavljuje se uz zlatom bogate žile i u pješčenjacima Colorada i Utaha, te *karnotit*, kalijev uranilvanadat,  $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$ , koji je poznatiji kao uranova ruda s ~10% V, a ima ga u pješčenjacima Colorada, Utaha i Arizone. U malim udjelima vanadij se nalazi u mnogim željeznim rudama, glinama, bazaltima i tlu. Nalazi se i u nekim organizmima i bilju, pa npr. zamjenjuje željezo u krvi nekih riba. Ima ga i u nafti, pa pepeo nastao izgaranjem loživog ulja može sadržavati znatne količine vanadijeva pentoksida. Tragovi vanadija nalaze se i u pepelu biljnog podrijetla.

### ELEMENTARNI VANADIJ

**Svojstva.** Čisti vanadij siv je poput čelika, nije krhak i daje se hladno obrađivati. Kristalizira u kubičnom kristalnom sustavu s prostorno centriranom rešetkom. Njegova su atomna i fizikalna svojstva navedena u tablici 1.

Tablica 1  
ATOMNA I FIZIKALNA SVOJSTVA VANADIJA

Svojstvo	Vrijednost
Atomni polumjer	131 pm
Ionski polumjer: $V^{3+}$	74 pm
$V^{5+}$	59 pm
Energija ionizacije: prva	6,74 eV
druga	14,40 eV
treća	30,0 eV
četvrta	48,0 eV
peta	65,2 eV
Normirani elektroodni potencijal: $E^\ominus(V^{2+} V)$	-1,5 V
Elektronegativnost	1,6
Talište	~1900 °C
Vrelište	~3380 °C
Gustoća (20 °C)	6,1 g/cm <sup>3</sup>
Toplina taljenja	17,6 kJ/mol
Toplina isparivanja	443,8 kJ/mol
Specifični toplinski kapacitet	0,490 J/(g K)
Električna provodnost	$3,84 \cdot 10^6$ S/m
Tvrdoća prema Brinellu	260

Mehanička svojstva vanadija jako ovise o njegovoj čistoći. Udio intersticijskih, posebice nemetalnih elemenata djeluje na čvrstoću i duktilnost (kovkost, podložnost mehaničkoj obradbi) nelegiranog vanadija. Ugljik u količinama manjim od 0,25% nema utjecaja na njegovu tvrdoću. Da bi zadržao duktilnost, vanadij ne smije sadržavati, zajedno uzevši, više od 0,20% kisika i dušika. Tvrdoća nelegiranog vanadija može se povećati i hladnom plastičnom obradom.

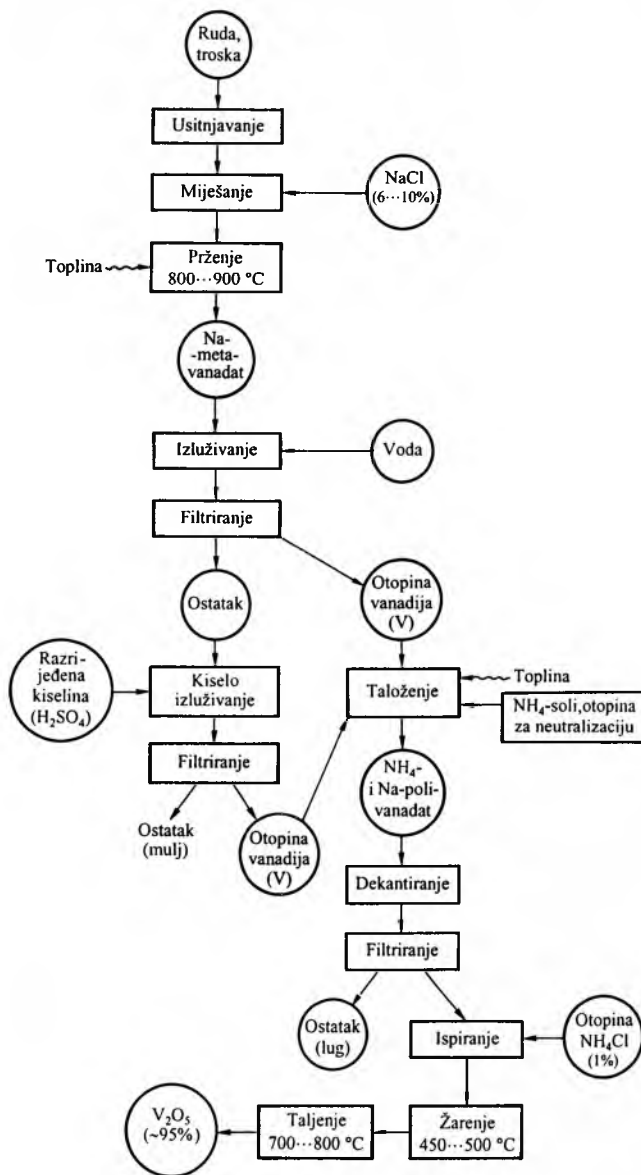
Vanadij je na sobnoj temperaturi stabilan na zraku. Oksidacija kompaktnog metala ne opaža se do temperature od 300 °C, a na temperaturi višoj od 500 °C intenzivno se oksidira uz stvaranje vanadijeva(V) oksida. Voda, alkalne otopine i neoksidirajuće kiseline, osim fluorovodične, ne reagiraju s vanadijem. Otapa se u fluorovodičnoj, dušičnoj i koncentriranoj sumpornoj kiselini te zlatotopki. Na povišenoj temperaturi, osim s kisikom, vanadij reagira i s dušikom, ugljikom, arsenom, silicijem i drugim elementima dajući intersticijske i nestehiometrijske spojeve u izravnoj reakciji elemenata. Najpoznatiji su takvi spojevi vanadijev nitrid, VN (talište 2050 °C) i vanadijev karbid, VC (talište 2800 °C).

Metalni vanadij djeluje nadražujuće, pa ga iz otpadnih tvari treba regenerirati prije njihova odlaganja. Vanadijevi spojevi mogu također djelovati nadražujuće (npr. vanadijev(IV) oksid), toksično (vanadijev(III) oksid) i jako toksično (vanadijev(III) klorid i vanadijev(V) oksid), pogotovo u većim koncentracijama.

**Sirovine.** Vanadij se obično dobiva kao sporedni proizvod u proizvodnji drugih elemenata s kojima se nalazi u rudama. Zbog

toga se među najvažnijim sirovinama za proizvodnju vanadija ističe željezna ruda magnetit,  $Fe_3O_4$ , odnosno titanomagnetit, s 0,5...1,5% vanadija. Ta se ruda prerađuje u sirovo željezo, a prilikom dalje preradbe u čelik nastaje troska s 5...25%  $V_2O_5$  kao glavna sirovina za proizvodnju vanadija. Osim magnetita, važne su i uranove (u prvom redu karnotit), olovne, cinkove i bakrene rude koje sadrže vanadij (vanadinit, deskloazit, motramit) te vanadijeve rude patronit i roskelit. Kao sirovina za proizvodnju vanadija mogu poslužiti i neke gline, fosfatne stijene, boksit, pepeo nakon izgaranja nafte i njezinih derivata, pepeo nekih asfaltita te kao sekundarna sirovina upotrijebljeni vanadijski katalizatori.

**Proizvodni postupci.** Postupak dobivanja vanadija ovisi o sirovini, a najčešće se proizvodi komercijalno čist vanadijev(V) oksid koji sadrži 85...95%  $V_2O_5$ . Od njega se zatim može dobiti reagenski čist  $V_2O_5$  (>99,5%) posredovanjem amonijeva vanadata ( $NH_4VO_3$ ), metalni vanadij redukcijom pomoću kalcija, a ferovanadij redukcijom ugljikom, silicijem ili aluminijem.



Sl. 1. Shema proizvodnje vanadijeva(V) oksida

Jedan od najčešćih proizvodnih postupaka vodi do vanadijeva(V) oksida (sl. 1). On obuhvaća prženje rude ili troske s natrijevim kloridom te izluživanje nastalog topljivog natrijeva vanadata ( $NaVO_3$ ) vodom i razrijeđenom kiselinom. Nakon zagrijavanja spojenih lugova, neutralizacije i dodatka amonijevih soli taloži se smjesa složenih amonijevih i natrijevih polivanadata, iz

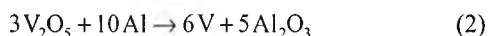
koje se prženjem dobiva koncentrat vanadijeva(V) oksida (do 95%  $V_2O_5$ ).

Čisti metalni vanadij teško je proizvesti jer se, slično titanu, elementu koji mu prethodi u periodnom sustavu, veže s kisikom, dušikom i ugljikom na povišenim temperaturama koje se primjenjuju u konvencionalnim pirometalurškim procesima. Njegovo ograničenoj proizvodnji u metalnom obliku pridonosi i to što se u industriji najviše upotrebljava kao slitina ferovanadij.

**Metalni vanadij** proizvodi se redukcijom svojih oksida. Češće se primjenjuje postupak prema R. K. McKechnie u U. A. Seyboltu. Oksid se zagrijava sa suviškom kalcija uz dodatak joda (kojim se postiže visoka temperatura reakcijom s dijelom kalcija) u magnezitnoj posudi za taljenje smještenoj u čeličnoj bombi, pri čemu nastaje kompaktni metal:



Aluminotermijska redukcija pomoću aluminija jedan je od mogućih proizvodnih postupaka kojim se vanadijev(III) oksid ili vanadijev(V) oksid prevode u metalni vanadij. Tako je, npr., reakcija



vrlo egzotermna, nakon početnog paljenja odvija se bez daljeg dovođenja topline, a metal i troska odvajaju se međusobno u rastaljenom stanju.

Vrlo čist metalni vanadij dobiva se danas elektrolitičkom rafinacijom, a moguća je i rafinacija jodidnim postupkom prema de Boeru i A. E. van Arkelu, u kojem se polazi od metalnog vanadija tehničke čistoće. On se miješa s jodom i zagrijava u evakuiranoj kremennoj posudi na 900...1000 °C, pri čemu nastaje vanadijev(II) jodid. Njegove se pare raspadaju u neposrednoj blizini užarene volframe žice ugrađene u posudu, pa se na njoj taloži čisti vanadij (>99,5% V).

**Upotreba.** Vanadij se uglavnom upotrebljava u obliku slitina i spojeva. Glavna je upotreba vanadija (80% potrošnje) u proizvodnji legiranih čelika, gdje se u čelik unosi u obliku slitine ferovanadija. Vanadij ima kao legirni element niz dobrih svojstava, pa mnogi legirani čelici (gotovo 50%) sadrže vanadij u većoj ili manjoj količini. Odlično je sredstvo za otpinjavanje kisika i dušika pri proizvodnji čelika, te vrijedna komponenta karbidnih čelika. Najčešće se upotrebljava u proizvodnji konstrukcijskih (sadrže 0,05...0,15% vanadija) i alatnih čelika (sadrže 0,2...3% vanadija), većinom uz druge legirne metale (krom, nikel, molibden, volfram). Vanadij djeluje na usitnjavanje zrna i povećanje čvrstoće. Dodatak od 1% vanadija brzoreznim čelicima udvostručuje njihovu djelotvornost. U materijalima za trajne magnete udio vanadija može iznositi 4...12%.

U proizvodnji neželjeznih slitina potroši se ~10% od ukupne količine proizvedenog vanadija. Najvažnija je titanova slitina sa 6% aluminija i 4% vanadija, koja se primjenjuje u gradnji zrakoplovnih i brodskih dijelova, kompresora, u konstrukciji pogonskih mehanizama, elektrana itd.

Istražuju se i područja upotrebe metalnog vanadija i njegovih slitina, u prvom redu mogućnost primjene u nuklearnim reaktorima zbog malog udarnog presjeka za neutrone te primjena u supravodičkoj tehnici.

Vanadijevi spojevi, u prvom redu vanadijev(V) oksid, nalaze primjenu i u drugim područjima. U kemijskoj industriji najvažnija im je primjena kao katalizatora i prenosilaca kisika u proizvodnji sumporne kiseline po kontaktnom postupku, u polimerizaciji etilena te u sintezi niza organskih proizvoda kao što su oksalna i ftalna kiselina, anilin i dr. U industriji stakla i keramike vanadijevi spojevi služe kao boje i dodaci različitim glazurama. Upotrebljavaju se i u tekstilnoj industriji kao močila, u industriji fotografskih materijala (razvijači, toneri) te medicini (dezinfekcijska sredstva).

Iako se u zaštitnoj inertnoj atmosferi može pretaljavati, vruće i hladno valjati, strojno obrađivati i zavarivati, čisti kovki vanadij rijetko se komercijalno proizvodi čak i u malim količinama, a poznatija je njegova upotreba u rendgenskim uređajima, gdje služi kao sastojak meta.

## VANADIJEVE SLITINE

Velike se količine vanadija troše u metalurgiji, gdje kao legirni element ulazi u sastav mnogih tehnički važnih slitina. Vanadij se svojim atomnim polumjerom ne razlikuje mnogo od tridesetak drugih elemenata (manje od 15%), što objašnjava njegovu izrazitu sposobnost stvaranja mnogih čvrstih otopina, tj. slitina kojima je kristalna rešetka određena strukturom jedne od komponenta. Poznate su mnoge dvokomponentne, trokomponentne i četverokomponentne vanadijske čvrste otopine s metalnim karakterom, koje osim metalnih komponenta sadrže i nemetale (ugljik, sumpor) ili metaloide (silicij, germanij). Takve su čvrste otopine npr. V-C, V-N-Fe, V-S-Cr-Cu, V-Si, V-Ge-Ti i V-N-Ge-Ni. Pod određenim uvjetima i u odgovarajućim omjerima, vanadij tvori s gotovo svim tehnički važnim metalima čvrste otopine, ali i intermetalne spojeve, dakle slitine posebne kristalne strukture, drukčije od strukture njezinih metalnih komponenta. Poznato je više vrsta intermetalnih spojeva vanadija s tehnički važnim metalima, npr. s niklom ( $V_3Ni$ ,  $VNi_2$ ,  $VNi_3$ ) te niklom i silicijem ( $Ni_2SiV_3$ ,  $Ni_{36}Si_{23}V_{41}$ ).

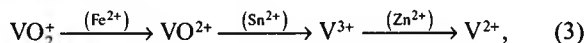
**Ferovanadij** je slitina vanadija i željeza koja obično sadrži 50...80% vanadija. Vrstu ferovanadija, osim udjela vanadija, određuje i količina prisutnog ugljika, silicija i aluminija zaostalih iz redukcijuskog procesa. Kada se rude koje sadrže vanadij prerađuju s namjerom da se proizvede ferovanadij, u procesu opisanom na slici 1 obično se kao sredstvo za taloženje upotrebljava željezni(II) sulfat, koji se uvodi u neutralnu ili kiselu otopinu. Nastali talog, kao rezultat djelomične oksidoredukcije, sadrži smjesu željeznog(II) vanadata i željeznog(III) vanadata. U nastavku procesa najčešće se primjenjuje metalotermijski postupak (dobivanje metala redukcijom njegova metalnog spoja s drugim manje plemenitim metalom) uz upotrebu aluminija ili silicija kao redukcijuskog sredstva. Ferovanadij se može proizvesti i od vanadijeva(V) oksida, npr. reakcijom s aluminijem uz dodatak starog željeza i sredstva za ubrzavanje taljenja ( $CaF_2$ ), a također i izravnom redukcijom troske iz proizvodnje sirovog željeza od titanomagnetitnih ruda.

Ferovanadij se kao legirna komponenta dodaje čelicima za poboljšanje njihovih svojstava, i to u količini do 0,2% konstrukcijskom, do 0,5% alatnom, a do 5% brzoreznom čeliku.

## VANADIJEVI SPOJEVI

Vanadij tvori spojeve s oksidacijskim stupnjem +2, +3, +4 i +5, koji su karakteristično obojeni. Spojevi s nižim oksidacijskim stupnjem jaka su redukcijuska sredstva. U vodenim otopinama također postoje ioni u kojima je vanadij u svim navedenim oksidacijskim stupnjevima. Ion  $V^{2+}$  voda oksidira u ion  $V^{3+}$  uz oslobađanje vodika. Nastali ion  $V^{3+}$  hidrolizira, pri čemu nastaje  $V(OH)^{2+}$ . S oksidacijskim stupnjem +4 poznati su u vodenoj otopini plavi *vanadilni ion*  $VO^{2+}$ , koji se dobiva otapanjem amfoternoga vanadijeva(IV) oksida u kiselini, te nestabilni *vanaditi*, koji nastaju otapanjem oksida  $VO_2$  u lužinama i uvijek se javljaju u kondenziranom obliku  $V_4O_9^{2-}$ .

Najviše različitih iona tvori vanadij oksidacijskog stupnja +5. Otapanjem amfoternoga vanadijeva(V) oksida,  $V_2O_5$ , u lužinama nastaje *ortovanadatni ion*,  $VO_4^{3-}$ , stabilan pri pH većem od 12, a smanjenjem pH vrijednosti do 10 iz otopine kristaliziraju *divanadati* (*pirovanadati*) koji sadrže ion  $V_2O_7^{4-}$ . Pri pH manjem od 10 iz vodenih otopina mogu kristalizirati različiti *metavanadati* (soli vanadijevih *izopolikiselina*), u kojima broj vanadijevih atoma u molekuli raste s padom vrijednosti pH. To su pri pH 9...10 tetrametavanadati (sadrže anion  $V_4O_{12}^{4-}$ ), pri pH 6,5...9 heksametavanadati (sadrže anion  $V_6O_{17}^{4-}$ ), a pri pH 2...6,5 još složeniji metavanadati ( $V_{10}O_{28}^{4-}$ ,  $HV_{10}O_{28}^{4-}$ ,  $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ ). Pritom ne mora značiti da anioni sadržani u kristaliziranim metavanadatima zaista i postoje u vodenim otopinama vanadata. Pri pH manjem od 2 taloži se hidratirani  $V_2O_5 \cdot H_2O$ , koji se daljim dodatkom kiseline (pH < 1,3) otapa i prelazi u žuti *vanadan-ion*,  $VO_2^+$ . Iz njega se redukcijom, već prema jakosti redukcijuskog sredstva, mogu dobiti ioni nižeg oksidacijskog stupnja:



koji redom daju žutu, plavu, zelenu i ljubičastu otopinu.

**Oksidi.** *Vanadijev(V) oksid (vanadijev pentoksid)*,  $V_2O_5$ , najvažniji je vanadijev spoj. Služi kao katalizator u mnogim tehničkim procesima (npr. oksidacija  $SO_2$  u  $SO_3$ , oksidacija alkohola, hidrogenacija alkena). Upotrebljava se i za dobivanje vanadijevih spojeva ostalih oksidacijskih stupnjeva. To je prah crvene ili narančaste boje, topljiv u lužinama i kiselinama, pa u vodenim otopinama tvori žuti vanadan-ion i niz ortovanadata i metavanadata s različitim brojem vanadijevih atoma u anionu. Jedan je od važnijih amonijev tetrametavanadat,  $(NH_4VO_3)_4 \cdot H_2O$ , koji se iz ortovanadata taloži amonijevim kloridom i koji žarenjem prelazi u čisti vanadijev(V) oksid.

*Vanadijev(IV) oksid (vanadijev dioksid)*,  $VO_2$ , može se dobiti redukcijom pentoksida, najčešće reakcijom sa sumpornim(IV) oksidom na povišenoj temperaturi. Tamnomodar je, topljiv u kiselinama (tvori vanadilni ion) i u lužinama (tvori vanadite).

*Vanadijev(III) oksid*,  $V_2O_3$ , nastaje zagrijavanjem pentoksida s vodikom. Crne je boje, topljiv u većini kiselina, a na zraku se polako oksidira do dioksida.

*Vanadijev(II) oksid*,  $VO$ , također crne boje, sklon je nestehiometrijskom omjeru konstituenata, a nastaje zagrijavanjem vanadijeva(III) oksida s elementarnim vanadijem.

**Sulfidi.** Poznata su tri vanadijeva sulfida koji odgovaraju oksidacijskim stupnjevima +2, +3 i +5:  $VS$ ,  $V_2S_3$  i  $V_2S_5$ , i svi su crne boje.

**Halogenidi i oksid-halogenidi.** Od vanadijevih pentahalogenida poznat je samo plinoviti *vanadijev(V) fluorid*,  $VF_5$ , koji, uz čvrsti  $VF_3$ , nastaje disproporcioniranjem *tetrafluorida*,  $VF_4$ . Međutim, poznati su *oksid-tetra-trihalogenidi* fluora, klora i broma, čvrsti  $VOF_3$ , te kapljevit  $VOCl_3$  i  $VOBr_3$ . Oksid-triklorid miješa se s mnogim organskim tvarima i otapa ih.

Od tetrahalogenida, osim čvrstoga smeđega vanadijeva tetrafluorida,  $VF_4$ , poznat je i crvenosmeđi kapljevit tetraklorid,  $VCl_4$ , koji se dobiva zagrijavanjem vanadija u struji klora i može se reakcijom s fluorovodikom prevesti u  $VF_4$ . Poznate su i soli koje se odvođe od vanadilnog iona: *vanadilni fluorid*,  $VOF_2$ , *vanadilni klorid*,  $VOCl_2$  i *vanadilni bromid*,  $VOBr_2$ .

Vanadij oksidacijskog stupnja +3 tvori sva četiri halogenida. Ljubičasti *triklorid*,  $VCl_3$ , dobiva se redukcijom tetraklorida vodikom na visokoj temperaturi. On se može duljim zagrijavanjem u struji suhog fluorovodika prevesti u zeleni trifluorid,  $VF_3$ . Crni *tribromid*,  $VBr_3$ , i crni *trijodid*,  $VI_3$ , dobiju se izravnom sintezom elemenata u vakuumu.

Triklorid se zagrijavanjem pri 800 °C u struji dušika disproporcionira, pa uz  $VCl_4$ , koji se lako ukloni destilacijom, nastaje zeleni *diklorid*,  $VCl_2$ . Analogno se dobiva i *vanadijev dijodid*,  $VI_2$ , koji je važan za proizvodnju malih količina čistog vanadija (de Boer-van Arkelovim postupkom).

**Vanadati.** Ti se spojevi odvođe od kiseloga vanadijeva(V) oksida,  $V_2O_5$ , a sadrže peterovalentni vanadij. Najpoznatiji su amonijevi i natrijevi vanadati. Komercijalno je najvažniji *amonijev metavanadat*,  $NH_4VO_3$ , od kojeg se dobiva  $V_2O_5$ . Od natrijevih soli najstabilniji je *natrijev metavanadat*,  $NaVO_3$ , jedan od među-proizvoda pri industrijskom dobivanju  $V_2O_5$ , a poznati su i *natrijev ortovanadat*,  $Na_2VO_4$ , te *natrijev pirovanadat*,  $Na_4V_2O_7$ . Za razliku od amonijeva metavanadata, natrijevi su vanadati dobro topljivi u vodi. *Natrijev amonijev polivanadat*, poznat pod nazivom crveni kolač,  $2(NH_4)_2O \cdot Na_2O \cdot 5V_2O_5 \cdot 15H_2O$ , služi kao oksidacijsko sredstvo prilikom odsumporavanja plinova.

**Kompleksni vanadijevi spojevi.** Najbrojniji kompleksni vanadijevi spojevi odvođe se od iona  $V^{3+}$  i vanadilnog iona. Ion  $V^{3+}$  daje nakon hidratacije akvakompleksni kation  $[V(H_2O)_6]^{3+}$ , a s fluoridnim ionom niz kompleksnih aniona, od kojih neki sadrže i molekule vode:  $[VF_6]^{3-}$ ,  $[VF_5]^{2-}$ ,  $[VF_5(H_2O)]^{2-}$  i  $[VF_4(H_2O)_2]^{-}$ . S kloridnim, cijanidnim i cijanatnim ionom kao ligandima (L) tvori komplekse sa šest liganata,  $[VL_6]^{3-}$ . Od kompleksa koji se odvođe od vanadilnog iona,  $VO^{2+}$ , mogu se spomenuti oni s fluoridnim ionom,  $[VOF_4]^{2-}$ , s kloridnim ionom,  $[VOCl_6]^{4-}$ , s tiocijanatnim ionom,  $[VO(SCN)_4]^{2-}$ , sa sulfatnim ionom,  $[VO(SO_4)_2]^{2-}$ , te s oksalatnim ionom,  $[VO(C_2O_4)_2]^{2-}$ .

Vanadij čini i spojeve s organskim molekulama. Zanimljiv je oksovanadijev(IV) acetilacetonat,  $VO(C_5H_7O_2)_2$ , koji se pojavljuje s rijetkim koordinacijskim brojem 5 (četverostrana pirami-

da). Spoj koji nastaje dodatkom kupferona (amonijev nitrozofenilhidroksilamin) u neutralnu ili kiselu otopinu s ionima vanadija temelj je separacije vanadija precipitacijom u analitičkom postupku. Kao selektivni separacijski reagensi za vanadij mogu poslužiti i 8-hidroksikinolin i N-benzoilfenilhidroksilamin, koji, iako ne kvantitativno, pri određenoj vrijednosti pH tvore precipitat s vanadijem.

**Organovanadijevi spojevi** mogu se svrstati u alkilne, arilne, ciklopentadienilne, cikloheksadienilne i cikloheptatrienilne derivate, arenske derivate, komplekse s olefinima i bimetalne komplekse. Najvažniji su ciklopentadienilni derivati, npr. tetrakarbonilciklopentadienilvanadij,  $C_5H_5V(CO)_4$ , u kojem je vanadij peterostruko vezan (služi kao katalizator polimerizacije, sušilo i agens za platanje), te bis(ciklopentadienil)vanadij,  $(C_5H_5)_2V$ , koji se upotrebljava za prevlačenje međumetalnih supravodljivih tankih slojeva.

LIT.: C. A. Hampel, Rare Metals Handbook. Reinhold, New York 1956. – W. Rastoker, The Metallurgy of Vanadium. J. Wiley and Sons, New York 1959. – P. Villars, L. D. Calvert, Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, Vol. I–III. American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1986. – N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemie der Elemente. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.

D. Maljković

**VATROGASNI I PROTUPOŽARNI UREĐAJI**, uređaji s opremom i sredstvima za gašenje požara, dojavu požara, zaštitu od požara, razne tehničke intervencije te za spašavanje ljudi i materijalnih dobara. Namijenjeni su u prvom redu vatrogascima, ali i ostalima koji u određenim prilikama sudjeluju u gašenju požara ili drugim akcijama.

Požar je nekontrolirano gorenje koje uzrokuje materijalnu štetu i ugrožava ljudske živote. S obzirom na raširenost upotrebe vatre i mnogobrojne potencijalne uzročnike požara (nepažnja, nepoštivanje propisa, elementarne nepogode, diverzije itd.) vrlo je važna dobra opremljenost i izobraženost za gašenje požara, kako profesionalnih i dobrovoljnih vatrogasaca tako i ostalog pučanstva. To je posebno važno stoga što se pravodobnim opažanjem i pravilnim načinom gašenja uvelike smanjuju štete od požara.

Vatra je pomogla čovjeku da se održi u teškim životnim uvjetima, omogućila mu je da razvije svoje stvaralačke sposobnosti, postigne visok stupanj razvoja i ovlada sredinom u kojoj živi. Arheološki nalazi u Keniji pokazuju da se čovjek (*homo erectus*) još prije 1400000 godina služio vatrom. To su potvrdila i nedavna istraživanja u kineskoj provinciji Liaoning, blizu grada Yingkou. Osim koristi koju je imao od vatre, čovjek je upoznao i njezinu drugu stranu: nekontrolirano gorenje ili požar. Prema usmenoj predaji i arheološkim nalazima žrtve su požara bili i neki poznati gradovi i građevine Starog svijeta, npr. Troja (izgorjela više puta) i glavošivka biblioteka u Aleksandriji (izgorjela ←47. godine).

Prvi trag o gašenju požara potječe iz ←IX. st., a pronađen je u ruševinama grada Kalhu (Nimrud) u Mezopotamiji. Godine ←250. Ctesibius je konstruirao u Aleksandriji prvi stroj za gašenje vatre. To je bila dvo cilindarska stepna štrcaljka, najvjerojatnije od bakrenog lijeva. Ima podataka da je u to doba i u Japanu izrađivan sličan uređaj od bambusove cijevi.

Dobro organiziranu vatrogasnu službu imao je Rim u doba cara Augusta (←63–14). Umjesto postrojbi sastavljenih od robova, August uvodi državnu vatrogasnu jedinicu koja je imala 7 kohorti vatrogasaca (kohorta je vojna jedinica sa 400–600 ljudi). Vatrogasci su se zvali *vigiles*, a bili su podređeni jednom zapovjedniku. Te su kohorte štitile 14 gradskih četvrti starog Rima. Slično kao i danas, vatrogasci su imali svoje dužnosti i nazive (sifonarius – strojar, aquarius – vodonoša, centonarius – rukovatelj pokrivačima za gašenje, sebaciarius – osvjetljivač garišta). Osim državnih vatrogasaca postojale su i privatne vatrogasne satnije sastavljene od robova. Poznata je bila dobro organizirana i osposobljena vatrogasna jedinica rimskog trijumvira Marka Krasa (←115–53).

Rimljani su tada imali djelotvornu opremu i sredstva za gašenje požara. Početne požare često su gasili vunenim pokrivačima namočenim u ocat. U kućama su držali posude s vodenom otopinom amonijevih soli, potaše i vinskog octa. Na temelju Heronove zamisli konstruirana je 60. godine dvcilindarska stepna crpka koja je bila sastavni dio vatrogasne tehnike, a svojedobno je bila propisana i kao obvezna protupožarna oprema u patricijskim domovima. U tadašnjim se ratnim sukobima upotrebljavala tzv. *varena lopat*, miješavina smole, nafte i sumpora, koja se pomoću katalupa izbacivala na neprijatelja. Rimljani su vatrene lopte uspješno gasili mješavinom pijeska, urina, octene kiseline i potaše.

Plinije Stariji (23–79) opisuje u djelu Prirodnoznanstvo (*Naturalis historia*) filtre za zaštitu dišnih organa, kojima su se služili vatrogasci i radnici u rudnicima žive. Širenjem Rimskog Carstva vojna je uprava dovodila izvježbane vatrogasne jedinice i u gradove rimskih provincija. Prilikom arheoloških iskapanja u nekađšnjem rimskom naselju Aquincumu (okolica Budimpešte) pronađeni su ostaci