

Skupina vanadu

- Vanad, niob a tantal jsou prvky 5. A skupiny
- Je sem přiřazován také protaktinium (aktinoid) a uměle syntetizovaný prvek o atomovém čísle 105
- Elektronová konfigurace valenční sféry: $ns^2(n-1)d^3$
- Formální ztrátou všech pěti elektronů valenční vrstvy získávají elektronovou konfiguraci vzácných plynů a nabývají maximálního oxidačního čísla V
- Nejstabilnější oxidační stav: V
- Vanad, niob i tantal jsou poměrně ušlechtilé, ale navíc se jejich povrch při styku s vodou a s roztoky pasivuje (tvorba ochranné vrstvy na povrchu kovu, zabraňující korozi a narušení povrchu)
- Všechny tři prvky jsou odolné vůči oxidujícím kyselinám.

Vanad

- Elektronová konfigurace valenční vrstvy: $4s^23d^3$
- Atomy vanadu mohou nabývat hodnot V, IV, III, II, I, 0 a -I
- Stabilní oxidační stav: V
- tvrdý, šedo-bílý, kujný kov
- Atomy vanadu v oxidačním stavu V mohou mít tetraedickou (VOCl_3 , VO_4^{3-}), trigonálně bipyramidální (VF_5), oktaedrickou ($[\text{VF}_6]^-$) a dodekaedrickou ($[\text{V}(\text{O}_2)_4]^{3-}$) koordinaci.
- Sloučeniny V^{V} jsou diamagnetické (vložením do magnetického pole dojde k mírnému zeslabení vnějšího magnetického pole)
- Sloučeniny s nižším oxidačním číslem vykazují paramagnetické chování a barevnost.
- **Využit vanadu:** ocelářství.
- **Objev:** A. M. del Rio v roce 1801 ve vzorku mexické olovené rudy, ale pod vlivem nesprávných názorů od svého objevu upustil. Znovu byl vanad objeven v roce 1830 N.G. Sefströmem ve švédských železných rudách. Název má podle skandinávské bohyně krásy Vanadis. Čistý kov izoloval v roce 1867 H. E. Roscoe redukcí VCl_5 vodíkem.
- **Teplota tání:** 1915 °C
- **Teplota varu:** 3350 °C

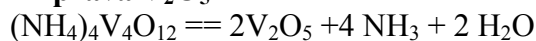
Elementární vanad

- Odolný vůči působení kyselin a vodných roztoků hydroxidů
- Snadno se rozpouští v HF
- Rozpouští jej pouze koncentrované oxidující kyseliny (ale jen za tepla)
- V taveninách hydroxidů alkalických kovů se vanad rozpouští za vývoje vodíku a vzniku vanadičnanů

Oxidy vanadu: V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 , VO.

- V_2O_5 - oxid kovalentního charakteru s kyselými vlastnostmi, čistý je žlutooranžově zbarven
- VO - oxid iontový a bazický
- VO_2 , V_2O_3 tvoří přechod mezi oběma extrémami

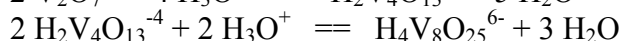
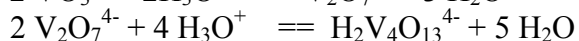
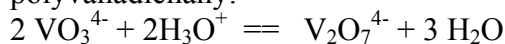
Příprava V_2O_5



- vzniká také spalováním vanadu v kyslíku

- Ostatní oxidy se získávají redukcí V_2O_5 oxidem siřičitým, vodíkem nebo kovovým vanadem.
- Chemická individua: HVO_3 , $H_2V_4O_{11}$

Ve vodných roztocích vanadičnanů nastává v závislosti na pH roztoků kondenzace na polyvanadičnany:



- Stabilita halogenidů vanadu:
- Fluor dokáže svou velkou elektronegativitou stabilizovat vanad především v jeho nejvyšších oxidačních stavech (VF_3 , VF_4 , VF_5).
- VF_5 – bezbarvý, teplota tání $99,5^\circ C$, teplota varu $48,3^\circ C$
- Jod stabilizuje nízké oxidační stavy atomů vanadu (VI_3 , VI_2).
- Halogenidy vanadu v oxidačním stavu V, IV, III ve vodě hydrolyzují.
- Vanadité soli hydrolyzují jen nepatrně.
- Halogenidy vanadnaté, stejně jako ostatní vanadnaté soli, jsou schopny redoxní reakce s protony ve vodných roztocích. Jejich redukčním působením vzniká vodík a vanad se oxiduje na vyšší oxidační stav.
- Stálé sloučeniny vanadu: síran vanaditý, podvojně sírany vanadité, sulfidy a polysulfidy vanadu v různých oxidačních stavech, karbidy a nitridy (velmi tvrdé a netěkavé).

Niob, Tantal

- Podle výstavbového principu by atomy těchto prvků měly mít elektronovou konfiguraci valenčních sfér $5s^2 4d^3$ a $6s^2 5d^3$.
- V atomech niobu je tato konfigurace přesmyknuta na energeticky výhodnější uspořádání $5s^1 4d^4$, ale chování niobu tím není ovlivněno.
- Oba prvky nejnáze nabývají oxidačního stavu V, nižší oxidační stavy jsou málo obvyklé a nestálé.
- Elementární niob a tantal jsou velmi odolné k působení kyselin.
- Koncentrované kyseliny je ani za horka nerozpouštějí.
- Odolávají i působení lučavky královské.
- Jenom HF je rozpouští za vzniku vysoce stálých fluorokomplexních aniontů. Reagují s roztavenými hydroxidy alkalických kovů.
- Bezvodý oxid niobičný a oxid tantaličný lze připravit dehydratací hydrátů těchto oxidů nebo spalováním kovů v proudu kyslíku.
- Jsou amfoterní a vodou se pouze hydratují.
- Niob i tantal v oxidačním stavu V se ochotně stávají středovými atomy fluorokomplexů a oxidokomplexů.
- Halogenidy niobičné a tantaličné jsou velmi stálé látky (dosahují nejvyššího oxidačního stavu).
- Nižší oxidační stavy mají niob a tantal v poměrně stálých oxidech NbO_2 , NbO , TaO_2
- připravují se redukcí Nb_2O_5 resp. Ta_2O_5 vodíkem nebo hořčíkem.
- Významné sloučeniny niobu a tantalu jsou karbidy NbC a TaC. Ty jsou používány v obráběcí technice pro svou velkou tvrdost a tepelnou stálost.

Zdroje: *Chemie prvků*. Edited by N.N Greenwood - A. Earnshaw, Translated by F. Jursík. Praha: Informatorium, 1993. 793 s. ISBN 80-85427-38-9.

Obecná a anorganická chemie [Klikorka, 1985]. KLIKORKA, Jiří, Bohumil HÁJEK a Jiří VOTINSKÝ. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1985. 591 s