MASARYKOVA UNIVERZITA

PEDAGOGICKÁ FAKULTA

KATEDRA FYZIKY, CHEMIE A ODBORNÉHO

VZDĚLÁVÁNÍ

**Skupina VANADU**

**Skupina CHROMU**

Anorganická chemie 2

 Jolana Průchová, 42553

# Obsah

[Obsah 2](#_Toc436553726)

[Skupina VANADU 3](#_Toc436553727)

[Vanad 3](#_Toc436553728)

[Niob 4](#_Toc436553729)

[Tantal 4](#_Toc436553730)

[Vlastnosti prvků 4](#_Toc436553731)

[Průmyslová výroba vanadu 5](#_Toc436553732)

[Využití prvků 5. skupiny 5](#_Toc436553733)

[Sloučeniny vanadu, niobu a tantalu 6](#_Toc436553734)

[Skupina Chromu 8](#_Toc436553735)

[Chrom 9](#_Toc436553736)

[Molybden 10](#_Toc436553737)

[Wolfram 11](#_Toc436553738)

[Sloučeniny chromu, molybdenu a wolframu 12](#_Toc436553739)

[Použitá literatura 13](#_Toc436553740)

# Skupina VANADU

 Do skupiny vanadu patří tyto prvky: vanad, niob a tantal.

 K objevu těchto tří prvků došlo na samostatném začátku devatenáctého století. Samostatný objev byl doprovázen mnohými nejasnostmi a zmatky způsobenými především chemickou podobností niobu a tantalu (malé rozdíly v atomových i iontových poloměrech obou prvků, nepatrný rozdíl hodnot elektronegativit, a mála ochota stabilizovat se v nižších oxidačních stavech).

 Prvky skupiny vanadu mají elektronovou konfiguraci valenční sféry ns2(n-1)d3. Formální ztrátou všech pěti elektronů valenční sféry získají elektronovou konfiguraci vzácného plynu a nabývají maximálního oxidačního stavu V. Nejvyšší oxidační stav (V) těchto prvků nemůže být realizován iontovou vazbou.

 Všechny tři kovy jsou v elementárním stavu poměrně ušlechtilé, ale navíc se jejich povrch při styku s vodou nebo roztoky kyselin pasivuje. Výsledkem je odolnost všech tří kovů k oxidujícím kyselinám. Za studena odolávají všem kyselinám s výjimkou HF.

 Množství v jakém se prvky skupiny vanadu nacházejí v přírodě klesá od V k Ni a od Ni k Ta vždy přibližně o jeden řád. Vanad se svým obsahem 136 ppm (tj. 0,0136%) v zemské kůře, se co do hojnosti výskytu řadí na 19. místo.

## Vanad

 Vanad je prvek s protonovým číslem 23 a je umístěn v periodické soustavě prvků ve 4. periodě a v 5. skupině. Jeho elektronová konfigurace valenční sféry je 3d3 4s2.Jeho atomy mohou nabývat oxidačního čísla V, IV, III, II,I,0 a –I. Velmi stabilní jsou v oxidačním čísle V (elektronová konfigurace d0). Vanad je na Zemi dosti rozšířený prvek, vyskytuje se ve více, než 60 minerálech je obsažen i v ropě. Vanad je v přírodě značně rozšířen, ale je velmi rozptýlen. Jeho významnými minerály jsou vanadičnany – vanadinit 3 Pb3(VO4)2 **.** PbCl2 a karnotit K2(UO2)2(VO4)2 **.** 3H2O a polysulfid – patronit VS4.

 Vanad objevil Andrés Manuel del Río v roce 1801.

## Niob

 Niob je prvek s protonovým číslem 41 a je umístěn v periodické soustavě prvků v 5. periodě a v 5. skupině. Jeho elektronová konfigurace je 4d4 5s1. Mezi oxidační čísla niobu patří III, V.
 Je to středně tvrdý, kujný a tažný kov. Odolává i lučavce královské, rozpouští se
jen v kyselině fluorovodíkové a koncentrované kyselině sírové.
 Niob se používá jako důležitá přísada do nerezavějících, žáruvzdorných a kyselinovzdorných ocelí. Zvyšuje jejich odolnost proti otěru a umožňuje válcování za studena.
 Niob objevil Charles Hatchett v roce 1801.

## Tantal

 Tantal je prvek s protonovým číslem 73 a je umístěn v periodické soustavě prvků v 6. periodě a v 5. skupině. Jeho elektronová konfigurace je 4f14 5d3 6s2.

 Tantal objevil v roce 1802 Anders Gustaf Ekeberg.

 Niob a tantal patří k poměrně vzácným prvků. Jsou obsaženy v minerálu proměnlivého složení (Fe, Mn)[(Nb, Ta)O3)], které se při větším obsahu niobu než tantalu nazývá *kolumbit*, v opačném případě je to *tantalit.*

 Používá k výrobě slitin s chromem pro výrobu chirurgických nástrojů, zubařských pomůcek, laboratorních nástrojů, technických aparatur, dále také na výrobu vláken žárovek

### Vlastnosti prvků

 Vanad, niob i tantal jsou stříbrolesklé kovy s vysokými body tání. Čisté kovy jsou relativně měkké, tvrdost a křehkost způsobuje přítomnost nečistot. V důsledku malého kovového poloměru tantalu má tantal vysokou hustotu (16,65 g.cm-3, niob pouze 8,57 g.cm-3).

 Nejvyšším oxidačním stupněm je +V, možné jsou všechny nižší hodnoty až po hodnotu –I. Stabilita nejvyššího oxidačního stavu roste s atomovým číslem prvku. U vanadu jsou za běžných podmínek nejstálejší sloučeniny VIV, zatímco sloučeniny VIII, VII mají redukční vlastnosti. Chemie niobu a tantalu je převážně omezena na oxidační stav +V.
Pouze vanadičnany, niobičnany a tantaličnany jsou diamagnetické a převážně bezbarvé, sloučeniny s nižšími oxidačními stavy kovů jsou paramagnetické a rozmanitě zbarvené. Vyšší oxidační stavy jsou stabilizovány elektronegativními ligandy (fluor stabilizuje u vanadu oxidační stupně +V a +IV, zatímco jodidy jsou známy jen pro oxidační číslo +II a +III). Vazby ve sloučeninám jsou více či méně polární. S klesajícím oxidačním stupněm kovu roste iontový charakter jeho vazeb. V oxidačních stavech +II a +III jsou známy soli kationtů Vn+ a také koordinační chemie je omezena pouze na vanad
 Prvky 5. skupiny se snadno pasivují a v kompaktní formě jsou odolné vůči působení většiny kyselin a výjimkou kyseliny fluorovodíkové i tavenin alkalických hydroxidů. Za vyšší teploty v kyslíku slouží na oxidy M2O5 (M= V, Nb, Ta). S uhlíkem, borem a dusíkem tvoří intersticiální sloučeniny.

## Průmyslová výroba vanadu

1. Dochází k redukci oxidu vanadičného ferrosiliciem v elektrické peci

2 V2O5 + 5 Si → 4 V + 5 SiO2

1. Odpadní oxid křemičitý se přísadou oxidu vápenatého přivede do strusky

SiO2 + CaO → CaSiO3

 Čistý vanad je obtížné připravitpro jeho reaktivitu při vysokých teplotách, kdy se kromě s kyslíkem, dusíkem slučuje také s uhlíkem (vzniká karbid V4C3) a také vodíkem, jejichž obsah zvyšuje křehkost kovu.

 Oddělování niobu a tantalu je pracné a v současné době se k tomuto účelu používají extrakční metody.

### Využití prvků 5. skupiny

 Ferrovanad se používá k výrobě slitin a k odstraňování kyslíku a dusíku při výrobě oceli.

 Niob je součástí ocelí.

 Tantal je pro svou chemickou odolnost používán k výrobě reakčních nádob v chemickém průmyslu, v elektrotechnice pro výrobu kondenzátorů a také na výrobu kostní náhrady v chirurgii.

## Sloučeniny vanadu, niobu a tantalu

1. Oxidy – prvky VA skupiny tvoří 3 oxidy (V, IV, II) s výjimkou vanadu, ten tvoří oxid také s oxidačním číslem II
* oxid vanadičný – V2O5 - žlutooranžová krystalická látka (barva je způsobená přenosem náboje)
* v technickém měřítku se používá jako katalyzátor při výrobě kyseliny sírové
* při zvýšené teplotě (nad 700 ◦C) se vratně rozkládá
* zahříváním kovového vanadu v nadbytku kyslíku -> takto získaný oxid je vždy kontaminován nižšími oxidy, je lépe ji připravovat tepelným rozkladem „monovanadičnanu amonného“

2 NH4VO3 → V2O5 + 2 NH3 + H2O

1. Sulfidy – skupina VA tvoří nejrůznější binární chalkogenidy, odlišné stechiometrie a struktury, než mají oxidy
* Většina z nich se vyznačuje komplikovanou obtížně popsatelnou strukturou znemožňující podrobnou diskuzi jejich stavby
* V2S, Nb2S4, TaS2
1. Halogenidy a halogen-oxidy – halogenidy tvoří všechny tři výše zmíněné prvky, jsou vhodnými sloučeninami, na kterých se dají dobře objasnit skupinové trendy
* jediný halogenid vanadu v oxidačním stavu V je fluorid
* vanad netvoří sloučeninu s oxidačním číslem IV s jodem
* VCl3, Nb6Cl14
1. Sloučeniny s oxoanionty – a tímto typem solí se setkáváme pouze v případě síranů – jako síran vanadnatý nebo jako síran vanaditý
* mají silné redukční účinky a dají se získat z vhodných roztoků v podobě krystalohydrátů
1. Komplexní sloučeniny – vanad tvoří několik komplexů, z nichž patrně mezi nejznámější patří bílé diamagnetické hexafluorovanadičnany M[VF6], vyznačující se mimořádnou citlivostí ke vzdušné vlhkosti
* jinými komplexními sloučeninami jsou rozličné peroxokomplexy vanadičné, které vznikají působením H2O2 na roztoky V(V)
* K3[V(O2)4], K3[Ta(O2)4] - bílý, K3[Nb(O2)4]- žlutý





# Skupina Chromu

 Do skupiny chromu patří 3 prvky: chrom, molybden a wolfram.

 Všechny tři prvky byly objeveny v průběhu posledních dvaceti let 18. století. Z molybden, jenž byl původně považovaný za grafit byl získán oxid molybdeničitý a z něj byl poté získaný kovový molybden (redukcí dřevěným uhlím). Podobně byl z minerálu tungsten získán i wolfram. Chrom byl poprvé izolován z krokoitu – PbCrO4. Chrom byl nazván podle barevnosti svých sloučenin (chroma – barva, chrom způsobuje zbarvení drahokamu, smaragdu a rubínu).

 Chrom je svým rozšířením srovnatelný s vanadem a s chlorem (122 ppm), zatímco molybden a wolfram jsou mnohem vzácnější (1,2 ppm).

 Počet přírodních izotopů je v rozmezí čtyř (chrom) až sedmi (molybden). Nejvýznamnějším minerálem chromu je podvojný oxid *chromit – FeCr2O4,* molybden se nachází jako molybdenit MoS2 a wolfram se nachází v scheelitu CaWO4 a také wolframitu (Fe, Mn)WO4.

 Prvky šesté skupiny mohou vystupovat v oxidačních stavech +VI až –II, nejstabilnějšími oxidačními stupni jsou +III u chromu a u molybdenu a wolframu +VI. CrVI existuje téměř výlučně v oxosloučeninách, které jsou silnými oxidačními činidly. Určitou podobnost prvků 6. a 16. skupiny lze nalézt pouze u sloučenin obsahující chrom, respektive síru v oxidační stavu +VI. V komplexech jsou nejvyššími oxidačními stavy chromu stabilizovány jen nej elektronegativnějšími partnery (kyslík, fluor), nižšími π-donorovými ligandy (hexakarbonylchrom - [Cr0(CO)6], bis(benzen)chrom - [Cr0(C6H6)2], pentakarbonylchromidový aniont - [Cr-II(CO)5]2-.

 Reaktivita prvků d4 je závislá na teplotě. Za obyčejné teploty jsou tyto kovy stálé, za vysokých teplot reagují se všemi nekovy.

 Chrom, molybden i wolfram jsou za laboratorní teploty na vzduchu stále – pokrývají se neviditelnou, ale souvislou vrstvičkou oxidu. Po zahřátí reagují s řadou nekovů. Snadno se chemicky i elektrochemicky pasivují a stávají se pak odolnými i proti účinku zředěných kyselin.

 Všechny tři kovy jsou neušlechtilé a málo reaktivní, obtížně se rozpouštějí v kyselinách. S kovy triády železa vytvářejí slitiny velkého technického významu.
 Nepárové elektrony v jednotlivých oxidačních stupních všech tří prvků způsobují
výrazná charakteristická zbarvení sloučenin.

## Chrom

 Tento prvek má elektronegativitu [Ar]3d54s1. Tento prvek má protonové číslo 24. Chrom se nachází v 6. skupině a 4. periodě. Tento prvek může nabývat oxidačních čísel od –I do VI. Chrom v oxidačních stavu +III je významným stopovým biogenním prvkem. Sloučeniny chromové jsou naopak karcinogeny.

 Nicolas Louis Vauquelin objevil tento prvek v roce 1797.

 Chrom je nejtvrdším elementárním kovem. Chrom se v přírodě vyskytuje v podobě minerálů – krokoit a chromit – podvojné oxidy chromito-železnatého FeO.Cr2O3. Čistý kovový chrom se vyrábí aluminotermicky z oxidu chromitého nebo elektrolyticky z roztoku jeho silí. Pro hutnické účely se redukcí chromitu uhlíkem vyrábí jeho ferroslitina – ferrochrom, obsahující 60 – 70 % Cr.

 Chrom je stříbrnolesklý, velmi tvrdý a křehký kov. Rozpouští se ve zředěných neoxidujících kyselinách chlorovodíkové a sírové. V oxidujícím prostředí se pasivuje – proto se v kyselině dusičné nerozpouští. Po vytvoření pasivující vrstvy odolává i zředěným neoxidujícím kyselinám.

 Nejstálejší sloučeniny chromu jsou odvozeny od oxidačního čísla III. Všechny látky obsahující CrVI mají silné oxidační vlastnosti.

 Jeho odolnosti vůči vlivu atmosféry se využívá k vytváření ochranných prvků zejména železných předmětech. Aby se chromový povlak neodlupoval, nanáší se na pokovovaný předmět mezivrstva niklu nebo mědi.

 Chrom je důležitým legujícím prvkem, jeho přítomnost v oceli zvyšuje její odolnost proti korozi, tepelnou odolnost, tvrdost a pevnost.

V chemickém a potravinářském průmyslu mají velké použití chromniklové oceli. Tyto materiály se používají například na výrobu dělostřeleckých pancířů. Chrom je také součástí slitin pro výrobu odporových těles pro vytápění elektrických pecí.

## **Molybden**

 Molybden má protonové číslo 42. Jeho elektronová konfigurace je [Kr]4d55s1. Prvek se nachází v 6. skupině a 5 periodě. Tento prvek nabývá oxidačních čísel v hodnotách od –II do VI. Carl Wilhelm Scheele objevil tento prvek v roce 1778.

 Molybden se v přírodě nachází jako sulfid – minerál molybdenit MoS2 nebo molybdenan – minerál vulfenit PbMoO4.

 Vyrábí se redukcí oxidu molybdenového vodíkem nebo hliníkem. Vzniklý práškový materiál se zpracovává práškovou metalurgií na kovy. Pro metalurgické účely se vyrábí ferromolybden, obsahující cca 55 % Mo.

 Molybden je stříbrnobílý kov, velmi těžko tavitelný. Za zvýšených teplot je kujný.

 Vzhledem ke snadné pasivaci je molybden za běžných teplot značně odolný vůči kyselinám i atmosférickým vlivům.

 Kovový molybden má pro vysokou tepelnou stálost, velkou pevnost v žáru a dobrou elektrickou vodivost rozsáhlé použití v elektrotechnice.

 V ocelářství je molybden důležitým legujícím prvkem. Molybdenové oceli jsou pevné, houževnaté a mimořádně odolné proti vysokým teplotám. Užívají se na výrobu mechanicky namáhaných konstrukčních součástí, jako jsou nápravy a pružiny. Ve zbrojním průmyslu se používají na výrobu pancířových obložení vojenské techniky, v chemickém průmyslu na výrobu zařízení, odolávajících působení kyseliny chlorovodíkové.

 Molybden má podobný koeficient tepelné roztažnosti jako sklo a může se s ním spájet. Toho se využívá při zatavování elektrovod a vodičů do skla.

## Wolfram

 Je to prvek s protonovým číslem 74. Nachází se v 6. skupině a 6. periodě. Jeho elektronová konfigurace je [Xe]4f145d46s2. Tento prvek nabývá oxidačních čísel –II, III, IV, VI. Objeviteli prvku byli Juan José Elhuyar a Fausto Elhuyar y de Suvisa v roce 1783.

 Wolfram se v přírodě nachází společně s molybdenem a cínem. Jeho hlavními minerály jsou wolframany – wolframit (Mn, Fe)WO4, scheelit CaWO4 a stolzit PbWO4

 Při výrobě wolframu se wolframové rudy převedou na oxid wolframový a ten se redukuje vodíkem. Práškový kov se metodou práškové metalurgie převede na kompaktní materiál. Pro ocelářské využití se redukcí wolframitu koksem vyrábí slitina ferowolfram (65 – 70 % W).

 Wolfram je lesklý bílý kov s extrémně vysokou teplotou tání (3 380 °C). Je to nejobtížněji tavitelný kov. Za nepřístupu vzduchu se vyznačuje mimořádně vysokou teplenou stálostí a mechanickou pevností v žáru. Na vzduchu je stálý, v žáru hoří na WO3. V kyselinách se nerozpouští, reaguje jen se směsí kyseliny dusičné a fluorovodíkové.

 Wolfram je technicky velmi využívaný kov. Vyrábějí se z něj vlákna do žárovek, termočlánky, používá se k výrobě elektronek, odporových drátů, elektrod do zapalovacích svíček výbušných motorů atd.

 Oceli legované wolframem, tzv. nástrojové oceli, se vyznačují mimořádnou tvrdostí a odolností proti opotřebení. Používají se při výrobě rychlořezných nožů, pilníků a namáhaných součástek.

 Molybden a wolfram mají extrémně vysoké teploty tání a nelze je zpracovávat běžnými hutnickými postupy. Zpracovávají se tzv. práškovou metalurgií, kdy se práškovitý materiál slisuje na požadovaný tvar výrobku a zahřívá se za tlaku několika set MPa na teplotu cca 2 500 °C. Zrníčka kovu se povrchově nataví, vysokým tlakem slinou a po ochlazení vytvoří jednolitý pevný materiál. Stejnou technikou se vyrábějí také tzv. slinuté karbidy molybdenu a wolframu, používané jako tvrdokovy pro výrobu obráběčích nástrojů.

## Sloučeniny chromu, molybdenu a wolframu

1. Oxidy – oxid chromitý (Cr2O3) – je nejstálejším oxidem chromu, je to zelený prášek, ve vodě nerozpustný. Uplatňuje se jako pigment a je také součástí některých žáruvzdorných keramických materiálů
* Oxid chromový (CrO3) – Jsou to tmavě červené krystalky. Jeho rozpouštěním ve vodě vznikají kyseliny chromové.
* Oxid molybdenový (MoO3) – Je nejstálejším oxidem molybdenu. Je kyselinotvorný, ve vodě nerozpustný.
* Oxid wolframový (WO3) – žlutý prášek, rozpustný ve vodě, -> vznikají wolframany.
1. Sulfidy – sulfid molybdeničitý (MoS2) – má stejnou strukturu a mazací schopnosti jako grafit. Používá se jako přísada do mazacích olejů.
2. Halogenidy – chrom a molybden dosahují oxidačního stavu +VI pouze ve spojení s fluorem. U wolframu jsou známy i chlorid WCl6 a bromid WBr6 wolframový.
3. Kyseliny – kyselina chromová (H2CrO4) je silnou kyselinou, praktický význam však mají jen její soli – chromany.
4. Soli – chromany – jsou sloučeniny obsahující anion CrO42-. Všechny jsou žluté a mají oxidační vlastnosti, stálé jen v zásaditém prostředí, slouží jako pigmenty. Okyselením přecházejí ve stabilnější dichromany. Podle rovnice:

2 CrO42- + 2 H3O+ = Cr2O72- + 3 H2O

Dichromany – oranžové, mají silné oxidační vlastnosti, slouží jako barviva.

 Dichroman draselný (K2Cr2O7) – oxidační činidlo v odměrné analýze, kde se používají například ke stanovení oxidovatelností látek.

 K2Cr2O7 + 2HCl -> 2KCrO3Cl + H2O

! Všechny rozpustné sloučeniny chromu v oxidačním stupni VI jsou jedovaté!

1. Karbidy wolframu a molybdenu – jsou práškovité látky kovového vzhledu. Zpracovávají se práškovou metalurgií.

# Použitá literatura

1. JANČÁŘ, Luděk. Periodická soustava prvků. 1. vyd. Brno: Masarykova univerzita, 2013, 154 s. ISBN 9788021066212.
2. GREENWOOD, N, František JURSÍK a Alan EARNSHAW. Chemie prvků. 1. vyd. Praha: Informatorium, 1993, s. 794-1635. ISBN 80-85427-38-9.
3. KLIKORKA, Jiří, Bohumil HÁJEK a Jiří VOTINSKÝ. Obecná a anorganická chemie. 2., nezměn. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1989, 592 s.
4. TOUŽÍN, Jiří. Stručný přehled chemie prvků. V Tribunu EU vyd. 1. Brno: Tribun EU, 2008, 225 s. ISBN 9788073995270.
5. KULVEITOVÁ, Hana. Chemie II: (chemie prvků). 1. vyd. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2007, 151 s. ISBN 978-80-248-1322-6.