MASARYKOVA UNIVERZITA

PEDAGOGICKÁ FAKULTA

KATEDRA FYZIKY, CHEMIE A ODBORNÉHO

VZDĚLÁVÁNÍ

Skupina VANADU

Skupina CHROMU

Anorganická chemie 2

Jolana Průchová, 42553

Obsah

Obsah 2
Skupina VANADU 3
Vanad 3
Niob 4
Tantal 4
Vlastnosti prvků 4
Průmyslová výroba vanadu 5
Využití prvků 5. skupiny 5
Sloučeniny vanadu, niobu a tantalu 6
Skupina Chromu 9
Chrom 10
Molybden 11
Wolfram 12
Sloučeniny chromu, molybdenu a wolframu 13
Použitá literatura 14

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 $ns^2(n-1)d^3$. 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 $3d^3\ 4s^2$. Jeho atomy mohou nabývat oxidačního čísla V, IV, III, II,I,0 a –I. Velmi stabilní jsou v oxidačním čísle V (elektronová konfigurace d^0). 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 $3\ Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$ a karnotit $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$ a polysulfid – patronit VS_4.

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 $4d^4\ 5s^1$. 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 $4f^{14}\ 5d^3\ 6s^2$.

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)O_3)], 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 $V^{IV,}$ zatímco sloučeniny V^{III}, V^{II} 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 V^{n+} 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
   $2\ V_2O_5 + 5\ Si \rightarrow 4\ V + 5\ SiO_2$

2) Odpadní oxid křemičitý se přísadou oxidu vápenatého přivede do strusky
   $SiO_2 + CaO \rightarrow CaSiO_3$

Čistý vanad je obtížné připravit pro jeho reaktivitu při vysokých teplotách, kdy se kromě s kyslíkem, dusíkem slučuje také s uhlíkem (vzniká karbid V_4C_3) 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 – V_2O_5 - 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“

$$2\ NH_4VO_3 \rightarrow V_2O_5 + 2\ NH_3 + H_2O$$

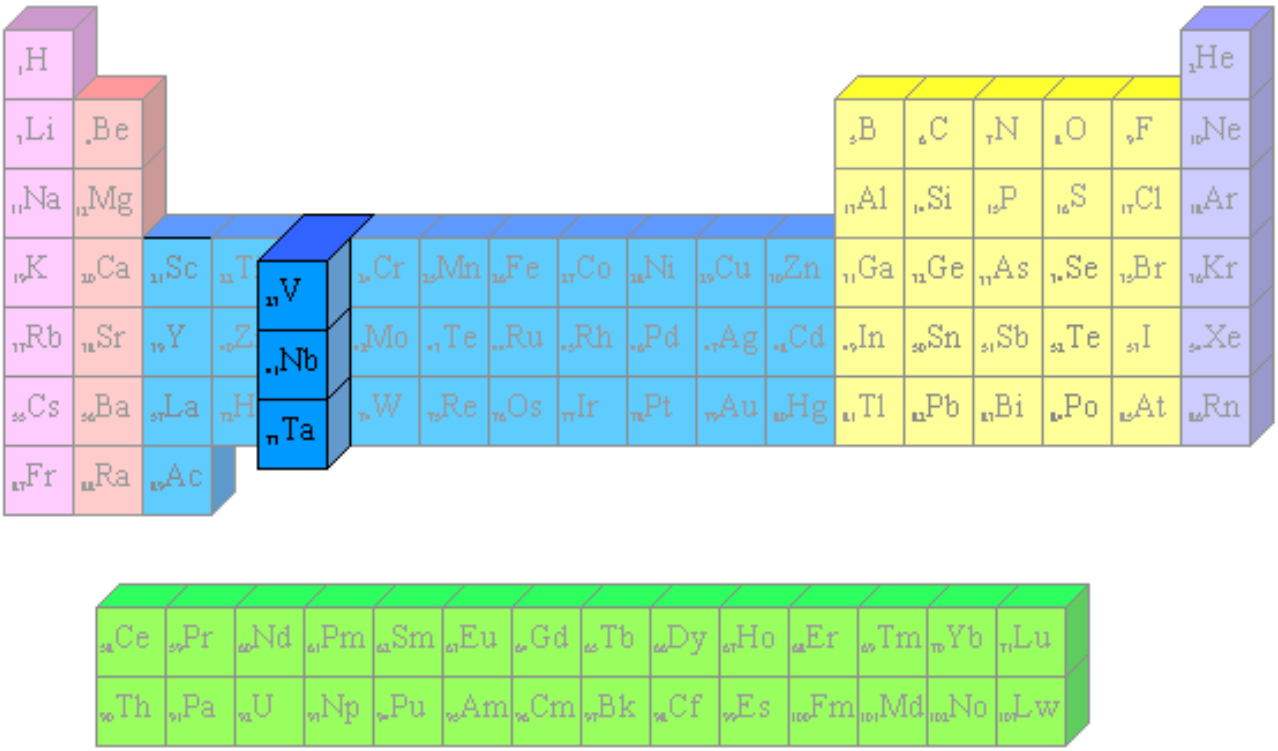
2) Sulfidy – skupina VA tvoří nejrůznější binární chalkogenidy, odlišné stechiometrie a struktury, než mají oxidy
    - Většina z nich se vyznačuje komplikovanou obtížně popsatelnou strukturou znemožňující podrobnou diskuzi jejich stavby
    - V_2S, Nb_2S_4, TaS_2

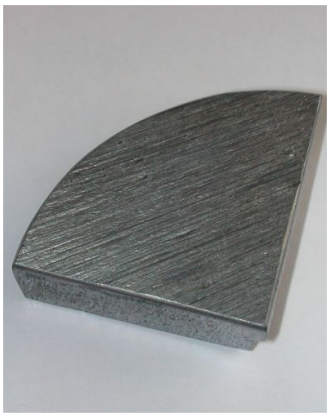
3) Halogenidy a halogen-oxidy – halogenidy tvoří všechny tři výše zmíněné prvky, jsou vhodnými sloučeninami, na kterých se dají dobře objasnit skupinové trendy
    - jediný halogenid vanadu v oxidačním stavu V je fluorid
    - vanad netvoří sloučeninu s oxidačním číslem IV s jodem
    - VCl_3, Nb_6Cl_{14}

4) 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

5) <u>Komplexní sloučeniny</u> – vanad tvoří několik komplexů, z nichž patrně mezi nejznámější patří bílé diamagnetické hexafluorovanadičnany $M[VF_6]$, vyznačující se mimořádnou citlivostí ke vzdušné vlhkosti
   - jinými komplexními sloučeninami jsou rozličné peroxokomplexy vanadičné, které vznikají působením H_2O_2 na roztoky V(V)
   - $K_3[V(O_2)_4]$, $K_3[Ta(O_2)_4]$ - bílý, $K_3[Nb(O_2)_4]$- 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 – $PbCrO_4$. 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 – $FeCr_2O_4$,* molybden se nachází jako molybdenit MoS_2 a wolfram se nachází v scheelitu $CaWO_4$ a také wolframitu $(Fe, Mn)WO_4$.

Prvky šesté skupiny mohou vystupovat v oxidačních stavech +VI až –II, nejstabilnějšími oxidačními stupni jsou +III u chromu a u molybdenu a wolframu +VI. Cr^{VI} 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 - $[Cr^0(CO)_6]$, bis(benzen)chrom - $[Cr^0(C_6H_6)_2]$, pentakarbonylchromidový aniont - $[Cr^{-II}(CO)^5]^{2-}$.

Reaktivita prvků d^4 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 $[Ar]3d^5 4s^1$. 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 $FeO.Cr_2O_3$. 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 Cr^{VI} 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 $[Kr]4d^5 5s^1$. 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 MoS_2 nebo molybdenan – minerál vulfenit $PbMoO_4$.

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 $[Xe]4f^{14}5d^{4}6s^{2}$. 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)WO_4, scheelit $CaWO_4$ a stolzit $PbWO_4$

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 (Cr_2O_3) – 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 (CrO_3) – Jsou to tmavě červené krystalky. Jeho rozpouštěním ve vodě vznikají kyseliny chromové.
    - Oxid molybdenový (MoO_3) – Je nejstálejším oxidem molybdenu. Je kyselinotvorný, ve vodě nerozpustný.
    - Oxid wolframový (WO_3) – žlutý prášek, rozpustný ve vodě, -> vznikají wolframany.
2) Sulfidy – sulfid molybdeničitý (MoS_2) – má stejnou strukturu a mazací schopnosti jako grafit. Používá se jako přísada do mazacích olejů.
3) Halogenidy – chrom a molybden dosahují oxidačního stavu +VI pouze ve spojení s fluorem. U wolframu jsou známy i chlorid WCl_6 a bromid WBr_6 wolframový.
4) Kyseliny – kyselina chromová (H_2CrO_4) je silnou kyselinou, praktický význam však mají jen její soli – chromany.
5) Soli – chromany – jsou sloučeniny obsahující anion CrO_4^{2-}. Všechny jsou žluté a mají oxidační vlastnosti, stálé jen v zásaditém prostředí, slouží jako pigmenty. Okyselením přecházejí ve stabilnější dichromany. Podle rovnice:

    $$2\ CrO_4^{2-} + 2\ H_3O^+ = Cr_2O_7^{2-} + 3\ H_2O$$

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

Dichroman draselný ($K_2Cr_2O_7$) – oxidační činidlo v odměrné analýze, kde se používají například ke stanovení oxidovatelností látek.

$$K_2Cr_2O_7 + 2HCl \rightarrow 2KCrO_3Cl + H_2O$$

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

6) 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.