

# Skupina Vanadu

Prvek	Značka	A	Konfigurace	X
Vanad	V	23	[Ar] 4 s <sup>1</sup> 3 d <sup>4</sup>	1,63
Niob	Nb	41	[Kr] 5 s <sup>1</sup> 4 d <sup>4</sup>	1,60
Tantal	Ta	73	[Xe] 6 s <sup>2</sup> 4 f <sup>14</sup> 5 d <sup>3</sup>	1,50

## Vanad

### Obecná charakteristika

Název	Vanad, lat. Vanadium
Skupina, perioda	5. skupina, 4. perioda
Chemická skupina	Přechodné kovy
Vzhled	Šedo-bílý kov
Oxidační stavy	-I, I, II, III, IV, V
Objeven	1830, N. G. Sefström

### Výskyt

V přírodě se Vanad vyskytuje pouze ve sloučeninách.

Rudy Vanadu:

patronit	VS <sub>4</sub>
vanadinit	Pb <sub>5</sub> (VO) <sub>4</sub> Cl
sulvanit	3Cu <sub>2</sub> S·V <sub>2</sub> S <sub>5</sub>
karnotit	K <sub>2</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O
coulsonit	FeV <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

Minerály:

karelianit	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
oxyvanit	V <sub>3</sub> O <sub>5</sub>
paramontroseit	VO <sub>2</sub>

### Vlastnosti a reakce

Jako čistý chemický prvek je **Vanad** ocelově šedý, výjimečně tvrdý kov.

Na vzduchu je stálý, nereaguje s H<sub>2</sub>O, hydroxidy, ani se zředěnými kyselinami.

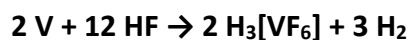
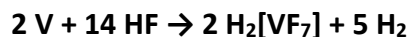
Vanad je značně odolný proti korozivním účinkům mořské vody.

Práškový vanad je na vzduchu pyroforní.

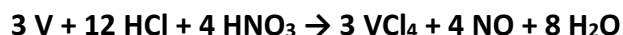
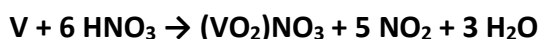
Dobře se rozpouští se v kyselině fluorovodíkové.

Reakce vanadu s kyselinou fluorovodíkovou probíhá za vzniku komplexní kyseliny

heptafluorovanadičné a vývoje vodíku, reakcí s horkou koncentrovanou kyselinou vznikne komplexní kyselina trihydrogenhexafluorovanaditá:



Vanad reaguje i s horkou koncentrovanou kyselinou dusičnou, sírovou a lučavkou královskou:



S kyslíkem vytváří zásaditý oxid VO a amfoterní oxidy  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$  a  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

S vodíkem tvoří hydrid se zajímavým vzorcem  $\text{VH}_{0,71}$ .

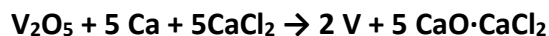
S halogeny reaguje za vzniku těžkých a snadno hydrolyzujících halidů  $\text{VF}_5$ ,  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{VBr}_3$  a  $\text{VI}_3$ .

Reakcí  $\text{V}_2\text{O}_5$  s alkalickými roztoky vznikají barevné alkalické polyvanadičnany  $[\text{V}_3\text{O}_9]^{9-}$ ,  $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ ,  $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$  a další.

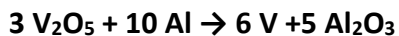
Reakcí oxidu vanadičného s kyselinami vznikají soli vanadylu.

### Výroba a použití

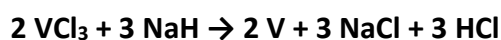
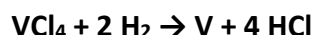
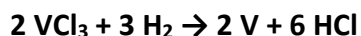
- Výroba ze železné strusky pomocí pražení strusky za přítomnosti  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nebo  $\text{NaOH}$  při teplotě okolo 850 °C. Vanad tvoří rozpustný vanadičnan sodný  $\text{NaVO}_3$ , ze kterého okyselením vzniká oxid vanadičný  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Čistý vanad se vyrábí kalciotermickou redukcí oxidu vanadičného směsí kovového vápníku a chloridu vápenatého při teplotě 900-950 °C za zvýšeného tlaku:



- Výroba Vanadu z patronitu se provádí tavení rudy v plamenové peci s přísadou tavidel, vanad přechází do strusky, ze které se ve formě ferovanadu získává aluminotermicky, tzn. struska obsahující vanad smísí se zrněným hliníkem a železem za přísady tavidel (kazivce a boraxu), zahřívá se v šachtové peci do „červeného“ žáru a poté se směs zapálí:



- Laboratorní příprava vanadu se provádí redukcí chloridu vanaditého nebo vanadičitého vodíkem nebo hydridem sodným:



### Použití:

Největší využití nachází Vanad v metalurgii, v množství 0,1 - 0,2 % se přidává do ocelí a litin pro zvýšení pevnosti a pružnosti. Slouží též k výrobě permanentních magnetů.

Oxid  $V_2O_5$  je používán jako katalyzátor při výrobě kyseliny sírové kontaktním způsobem, při výrobě anhydridu kyseliny ftalové oxidací naftalenu nebo při výrobě antrachinonu oxidací antracenu.

Oxid vanaditý  $V_2O_3$  je používán jako velmi účinný katalyzátor řady hydrogenačních reakcí.

Chlorid vanadnatý  $VCl_2$  je používán jako silné redukční činidlo v organické chemii.

Chlorid vanaditý  $VCl_3$  a bromid vanaditý  $VBr_3$  vytváří s vodným roztokem kyseliny mekonové intenzivní temně červené zbarvení a využívají se proto jako analytická činidla k důkazu opia.

Chlorid vanadičitý  $VCl_4$  je využíván jako katalyzátor polymerace alkenů v gumárenství.

Fluorid vanadičný  $VF_5$  je jako silné fluorační činidlo používán v organické chemii

Vanadičnan amonný  $NH_4VO_3$  je katalyzátorem při výrobě kyseliny adipové oxidací cyklohexanolu.

Karbid vanadu  $VC$  se používá k výrobě žáruvzdorných materiálů.

Nitridy vanadu  $VN$  a  $V_2N$  jsou využívány k povrchové úpravě mechanicky namáhaných strojních součástí.

Síran vanadylu (2+)  $VOSO_4$  a chlorid vanadylu (3+)  $VOCl_3$  jsou využívány jako laboratorní činidla.

## Sloučeniny

Vodné roztoky solí vanadu jsou obvykle různě zbarvené. Jejich pestrá barevnost je způsobena tvorbou barevných hydratovaných iontů. Pro dvoumocný vanad je typická tvorba fialových iontů  $[V(H_2O)_6]^{2+}$ , trojmocný vanad obvykle vytváří zelené kationty  $[V(H_2O)_6]^{3+}$ , čtyřmocný vanad tvoří modré  $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ . Pětimocný vanad v roztocích vytváří celou řadu iontů v závislosti na pH. V alkalickém prostředí tvoří fialové  $[V(O_2)_4]^{3-}$ , v neutrálním prostředí žluté  $[VO_2(O_2)_2]^{3-}$  a v kyselém prostředí červené  $[VO(O_2)]^+$ .

Vanadnaté a vanadité sloučeniny jsou redukční činidla a snadno se oxidují, sloučeniny vanadu v ox. stavech IV a V jsou stabilní.

Vanad tvoří i sloučeniny ve kterých se vyskytuje v záporném oxidačním stavu jako vanadid. Známý je např. hexakarbonylvanadid sodný  $Na[V(CO)_6]$ .

## Niob

### Obecná charakteristika

Název	Niob, lat. Niobium
Skupina, perioda	5. skupina, 5. perioda
Chemická skupina	Přechodné kovy
Vzhled	Šedý kujný kov

Oxidační stavy	-I, II, III, IV, V
Objeven	1801, C. Hatchett

### Výskyt

Niob se nachází v různých nerostech, vždy současně s tantalem, v malé míře doprovází některé cínové rudy.

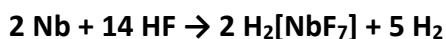
Přírodní niob je ze 100 % tvořen stabilním izotopem  $^{93}\text{Nb}$ , avšak uměle bylo připraveno dalších 27 nestabilních izotopů s hmotnostními čísly 88 až 110.

Minerály:

tantalit	$(\text{Mg,Fe})(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_6$
kolumbit	$\text{Fe}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$
fergusonit	$(\text{Ce,La,Nd,Y})\text{NbO}_4$
pyrochlor	$(\text{Ca,Na})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})$
lueshit ( <i>natroniobit</i> )	$\text{NaNbO}_3$

### Vlastnosti a reakce

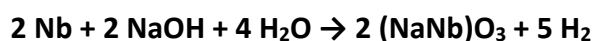
Chemický prvek **Niob** je šedý, středně tvrdý kov. Niob nereaguje s alkalickými hydroxidy ani s minerálními kyselinami. Reaguje pouze pomalu s kyselinou flourovodíkovou, produktem reakce niobu s HF je komplexní kyselina heptafluoroniobičná a vodík:



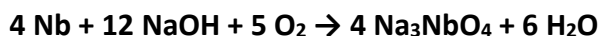
Reakce niobu se směsí koncentrovaných kyselin flourovodíkové a dusičné probíhá za vzniku komplexní kyseliny hexafluoroniobičné:



Práškový niob reaguje s roztoky alkalických hydroxidů:



Za teplot nad 500 °C reaguje s taveninami alkalických hydroxidů za vzniku alkalických niobičnanů:



Korozi vzdušným kyslíkem podléhá teprve při teplotě nad 500°C. Za normální teploty se přímo slučuje pouze s fluorem, za vyšších teplot reaguje s chlorem, sírou a selenem. Ve sloučeninách vystupuje niob nejčastěji jako pětimocný. Sloučeniny niobu v dalších oxidačních stavech nejsou příliš rozšířené, obvykle se jedná pouze o chloridy a oxidy.

Ze všech známých prvků má niob nejvyšší bod supravodivosti - 9,25 K, niob je supravodič II. typu. Jemně rozptýlený práškový niob je explozivní a pyroforní.

V elementární formě niob poprvé připravil švédský chemik a mineralog C. W. Blomstrand v roce 1864 redukcí chloridu vodíkem.

### Výroba a použití

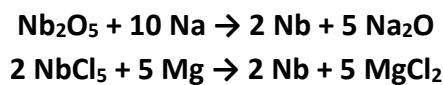
Průmyslová výroba niobu z tantalitu se provádí společně s výrobou tantalu. Na rudný koncentrát se působí horkou směsí kyselin fluorovodíkové a sírové, niob a tantal přecházejí do roztoku jako komplexní fluoridy  $\text{H}_2[\text{NbOF}_5]$  a  $\text{H}_2[\text{TaF}_7]$ . Separace obou kovů se provádí frakční krystalizací (známou jako *de Marignacův proces*), či častěji selektivní extrakcí cyklohexanolem nebo metylizobutylketonem. Z rozpouštědel se ve vodném prostředí niob vysráží přidávkou fluoridu draselného jako nerozpustný oxopentafluoroniobát draselný  $\text{K}_2[\text{NbOF}_5]$ .

Výroba niobu z pyrochloru (není zde nutná separace tantalu). Po rozpuštění v kyselině fluorovodíkové, se z roztoku niob vyloučí působením vodného roztoku amoniaku jako nerozpustný oxid niobičný.

Pyrochlor se také zpracovává tzv. Krollovou metodou, tj. chlorací, při které niob přechází na chlorid niobičný s jeho následnou redukcí pomocí hořčíku.

V minulosti se menší množství niobu získávalo také ze strusky po výrobě cínu z některých druhů asijských cínových rud.

Kovový niob se získává tavnou elektrolýzou směsi  $\text{K}_2[\text{NbOF}_5]$  a  $\text{NaCl}$ , redukcí oxidu niobičného sodíkem nebo redukcí chloridu niobičného hořčíkem:



Redukce oxidu niobičného uhlíkem (při teplotě 1600-1800 °C) se provádí v indukční nebo odporové elektrické peci.

Použití:

Feritotvorná přísada do legovaných ocelí, omezuje tvorbu mezikrystalické koroze.

Niobové nerezavějící oceli s 0,5 - 1 % Nb jsou žáruvzdorné a korozivzdorné a zhotovují se z nich lopatky plynových turbín a proudových motorů. Z ocelí s obsahem 1 až 4 % Nb se vyrábí tvrdé břity obráběcích nástrojů. Niob je hlavní složkou slitin pro výrobu kardiostimulátorů, kostních implantátů, nebo kontejnerů na radioaktivní odpad a pro výrobu chladících potrubí po jaderné reaktory chlazené kapalným sodíkem nebo draslíkem. Mezi nejexotičtější aplikace niobu patří jeho využití ke konstrukci supravodivé komory urychlovače částic v Thomas Jefferson National Accelerator Facility, který slouží ke studiu struktury kvarků.

Niob a jeho sloučeniny nachází uplatnění zejména ve sklářství. V malém množství se ve formě oxidu niobičného  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  přidává ke sklovině při výrobě některých druhů optického skla. Fluorid niobičný  $\text{NbF}_5$  slouží jako katalyzátor rozkladu kovových hydridů, využívaných k usklaňování vodíku, velice tvrdý karbid niobu  $\text{NbC}$  se používá k výrobě řezných nástrojů. Nitrid niobitý  $\text{NbN}$  slouží k výrobě detektorů fotonů a infračerveného záření. Některé slitiny a sloučeniny niobu se používají k výrobě supravodivých materiálů. Mezi supravodiče patří

např. slitiny niobu s titanem nebo zirkonem. Ze sloučenin mají supravodivé vlastnosti např. **Nb<sub>3</sub>Sn**, **Nb<sub>3</sub>Al** a **Nb<sub>3</sub>Ge**.

## Tantal

### Obecná charakteristika

Název	Tantal, lat.Tantalum
Skupina, perioda	5. skupina, 6. perioda
Chemická skupina	Přechodné kovy
Vzhled	šedý kov
Oxidační stavy	II, III, IV, V
Objeven	1802, A. G. Ekeberg

### Výskyt

V přírodě se nachází jako ryzí kov, či v minerálech s doprovodem niobu:

tantalit	(Fe,Mn)Ta <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
kolumbit	(Fe,Mn)(Nb,Ta) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
tantalkarbid	TaC

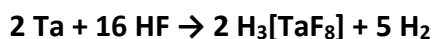
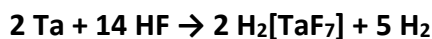
### Vlastnosti a reakce

Jako chemický prvek **Tantal** je platinově šedý, značně tvrdý, neobyčejně tažný kov.

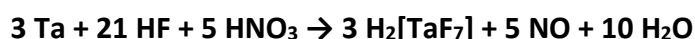
Tantal je mimořádně chemicky odolný, za normálních teplot reaguje pouze s fluorem, při vysokých teplotách dochází k přímému slučování i s chlórem a sírou.

Ve sloučeninách se vyskytuje tantal téměř výhradně jako pětimocný, ze sloučenin tantalu v nižším mocenství jsou obvyklé pouze chloridy.

Kompaktní kovový tantal se nerozpouští v žádné minerální kyselině, nereaguje ani s alkalickými hydroxidy. Pomalu reaguje pouze s kyselinou fluorovodíkovou, produktem reakce tantalu se zředěnou HF je komplexní kyselina heptafluorotantaličná a vodík, s koncentrovanou kyselinou fluorovodíkovou tantal reaguje za vzniku komplexní kyseliny trihydrogenoktafluorotantaličné:



Nejlépe se však rozpouští ve směsi koncentrovaných kyselin fluorovodíkové a dusičné:

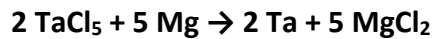


### Výroba a použití

Hydrometalurgický postup, který spočívá v loužení rudného koncentrátu horkou směsí kyseliny flourovodíkové a sírové.

Pyrometalurgický postup, který se provádí tavením rudného koncentrátu s hydroxidy alkalických kovů, sodou nebo potaší ( $K_2CO_3$ ).

Kovový tantal se získává elektrolýzou taveniny  $K_2TaF_7$ , redukcí  $K_2TaF_7$  sodíkem, či vakuovou redukcí  $Ta_2O_5 \cdot xH_2O$  uhlíkem za vysokých teplot nebo Krollovou metodou, tzn. redukcí chloridu tantaličného hořčíkem v elektrické peci:



Použití:

Výroba elektrických kondenzátorů, chirurgických nástrojů a vláken elektronek.

V některých případech tantal nahrazuje platinu.

Slitiny legované tantalem se používají ke konstrukci tepelně a chemicky namáhaných zařízení pro petrochemii, spřádací trysky, plynové turbíny, jadernou energetiku a metalurgii kovů vzácných zemin. Směsný karbid  $TaC \cdot ZrC$  má nejvyšší teplotu tání ze všech doposud známých látek (přes 4000 °C). Oxid tantaličný  $Ta_2O_5$  se používá jako přísada pro zvýšení indexu lomu při výrobě optického skla. Tantaličnan lithný  $LiTaO_3$  má piezoelektrické vlastnosti a slouží se ke konstrukci elektromechanických filtrů s povrchovou akustickou vlnou (*SAW filtr*), které se používají v elektrotechnice a slouží k výrobě senzorů termokamer. Směsné karbidy  $TaNbC$ ,  $WTiTaC$  a  $WTiTaNbC$  se používají na výrobu řezných nástrojů a k povrchové úpravě zubů rýpadel a pracovních ploch průmyslových mlýnů a drtičů. Fluorid tantaličný  $TaF_5$  a chlorid tantaličný  $TaCl_5$  katalyzují alkylační reakce. Borid  $Ta_3B_4$  je extrémně tvrdý (*Vickers 30 GPa*) a odolný oxidaci a minerálními kyselinám do teploty 700°C, používá se pro povrchovou úpravu tepelně a chemicky namáhaných dílů. Intermetalická sloučenina tantalu a hliníku  $TaAl_3$  slouží k povrchové úpravě zrcadel pracujících v IR oboru spektra. Stále populárnější je využití tantalu v klenotnictví, speciální využití nachází tantal při konstrukci pláště protipancéřové munice.