

C2062 – Anorganická chemie II

Vanad, niob, tantal a dubnium

Zdeněk Moravec, hugo@chemi.muni.cz




IUPAC Periodic Table of the Elements

Key:																																			
atomic number																																			
Symbol																																			
element name																																			
element atomic weight																																			
element atomic weight (standard atomic weight)																																			
1															18																				
H hydrogen (1.00784, 1.0082)															He helium 4.0026																				
2														10																					
Li lithium (6.941, 6.941)	Be beryllium 9.0122													C carbon (12.0107, 12.011)	N nitrogen (14.0064, 14.006)	O oxygen (15.999, 15.999)	F fluorine 18.998	Ne neon 20.180																	
11		12														16		17																	
Na sodium (22.98976928, 22.98977)	Mg magnesium (24.304, 24.304)																P phosphorus (30.973761998, 30.973762)	S sulfur (32.06, 32.06)	Cl chlorine (35.446, 35.447)	Ar argon 39.948															
19		20		21		22		23		24		25		26		27		28		29		30		31		32		33		34		35		36	
K potassium 39.098	Ca calcium 40.078	Sc scandium 44.956	Ti titanium 47.88	V vanadium 50.942	Cr chromium 51.996	Mn manganese 54.938	Fe iron 55.845	Co cobalt 58.933	Ni nickel 58.693	Cu copper 63.546	Zn zinc 65.38	Ga gallium 69.723	Ge germanium 72.630	As arsenic 74.9216	Se selenium 78.9718	Br bromine (79.904, 79.907)	Kr krypton 83.796	Rb rubidium 85.468	Sr strontium 87.62	Y yttrium 88.906	Zr zirconium 91.224	Nb niobium 92.906	Mo molybdenum 95.94	Tc technetium 98.9062	Ru ruthenium 101.07	Rh rhodium 102.9055	Pd palladium 106.42	Ag silver 107.8682	Cd cadmium 112.411	In indium 114.818	Sn tin 118.710	Sb antimony 121.757	Te tellurium 127.603	I iodine 126.905	Xe xenon 131.29
37		38		39-41		42		43		44		45		46		47		48		49		50		51		52		53		54					
Rb rubidium 85.468	Sr strontium 87.62	Cs caesium 132.905	Ba barium 137.327	La lanthanum 138.905	Ce cerium 140.12	Pr praseodymium 140.908	Nd neodymium 144.24	Pm promethium 144.913	Sm samarium 150.36	Eu europium 151.964	Gd gadolinium 157.25	Tb terbium 158.925	Dy dysprosium 162.50	Ho holmium 164.930	Er erbium 167.259	Tm thulium 168.934	Yb ytterbium 173.054	Lu lutetium 174.967	Cs caesium 132.905	Ba barium 137.327	La lanthanum 138.905	Ce cerium 140.12	Pr praseodymium 140.908	Nd neodymium 144.24	Pm promethium 144.913	Sm samarium 150.36	Eu europium 151.964	Gd gadolinium 157.25	Tb terbium 158.925	Dy dysprosium 162.50	Ho holmium 164.930	Er erbium 167.259	Tm thulium 168.934	Yb ytterbium 173.054	Lu lutetium 174.967
87		88		89-103		104		105		106		107		108		109		110		111		112		113		114		115		116		117		118	
Fr francium [223]	Ra radium [226]	Ac actinium [227]	Th thorium [232]	Pa protactinium [231]	U uranium [238]	Np neptunium [237]	Pu plutonium [244]	Am americium [243]	Cm curium [247]	Bk berkelium [247]	Cf californium [251]	Es einsteinium [252]	Fm fermium [257]	Md mendelevium [258]	Lv livermorium [260]	Ts tennessine [289]	Og oganesson [284]	Fr francium [223]	Ra radium [226]	Ac actinium [227]	Th thorium [232]	Pa protactinium [231]	U uranium [238]	Np neptunium [237]	Pu plutonium [244]	Am americium [243]	Cm curium [247]	Bk berkelium [247]	Cf californium [251]	Es einsteinium [252]	Fm fermium [257]	Md mendelevium [258]	Lv livermorium [260]	Ts tennessine [289]	Og oganesson [284]



87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
La lanthanum 138.905	Ce cerium 140.12	Pr praseodymium 140.908	Nd neodymium 144.24	Pm promethium [144.913]	Sm samarium 150.36	Eu europium 151.964	Gd gadolinium 157.25	Tb terbium 158.925	Dy dysprosium 162.50	Ho holmium 164.930	Er erbium 167.259	Tm thulium 168.934	Yb ytterbium 173.054	Lu lutetium 174.967																	
Ac actinium [227]	Th thorium [232]	Pa protactinium [231]	U uranium [238]	Np neptunium [237]	Pu plutonium [244]	Am americium [243]	Cm curium [247]	Bk berkelium [247]	Cf californium [251]	Es einsteinium [252]	Fm fermium [257]	Md mendelevium [258]	No nobelium [259]	Lr lawrencium [260]																	

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 28 November 2016. Copyright © 2016 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

	<i>Vanad</i>	<i>Niob</i>	<i>Tantal</i>
El. k.	$3d^3 4s^2$	$4d^4 5s^1$	$4f^{14} 5d^3 6s^2$
T_v [°C]	3407	4744	5458
T_t [°C]	1910	2477	3017
Objev	1831	1801	1802
	modrostříbrný ¹ 	šedý ² 	šedomodrý ³ 

¹Zdroj: Jurii/ Commons

²Zdroj: W. Oelen/ Commons

³Zdroj: Silverhill/ Commons

Dubnium

- ▶ Umělý prvek, transuran, protonové číslo 105, Db.
- ▶ Poprvé byl připraven v roce 1968 v Dubně:
- ▶ ${}_{95}^{243}\text{Am} + {}_{10}^{22}\text{Ne} \longrightarrow {}_{105}^{261}\text{Db} + 4\text{n}$
- ▶ ${}_{95}^{243}\text{Am} + {}_{10}^{22}\text{Ne} \longrightarrow {}_{105}^{260}\text{Db} + 5\text{n}$
- ▶ Název prvku byl schválen roku 1997, odkazuje na ruské město Dubna.⁴
- ▶ Nejstabilnějším izotopem je ${}^{268}\text{Db}$ s poločasem rozpadu 16 hodin.⁵

${}^{266}\text{Db}$	11 min
${}^{267}\text{Db}$	1,4 h
${}^{268}\text{Db}$	16 h



Dubna.⁶

⁴Names and symbols of transfermium elements (IUPAC Recommendations 1997)

⁵First experiment at the Super Heavy Element Factory: High cross section of ${}^{288}\text{Mc}$ in the ${}^{243}\text{Am} + {}^{48}\text{Ca}$ reaction and identification of the new isotope ${}^{264}\text{Lr}$

⁶Zdroj: Pankratov-p/Commons

Vanad, niob a tantal

- ▶ Elektronová konfigurace niobu je odlišná od vanadu a tantalu:
 - ▶ $4d^4 5s^1$
- ▶ Všechny tři kovy jsou stříbrolesklé a krystalují v kubické, plošně centrované mřížce (FCC).
- ▶ V čistém stavu jsou měkké a tažné, nečistoty způsobují tvrdost a křehkost.
- ▶ Vlastnosti prvků jsou podobné prvkům 4. skupiny.
- ▶ Kovový vanad je silné redukční činidlo.
- ▶ Na vzduchu se pasivují tvorbou oxidické vrstvy.
- ▶ Rozpouštějí se v oleu, kyselině fluorovodíkové a ve směsi HF/HNO₃.
- ▶ Niob a tantal se rozpouštějí i v dalších minerálních kyselinách.
- ▶ Vytvářejí sloučeniny v rozmezí oxidačních čísel -III až V.
- ▶ Koordinační číslo může dosahovat až hodnoty 8.

Výskyt a získávání prvků

Vanad

- ▶ Koncentrace vanadu v zemské kůře je přibližně 136 ppm, čímž se řadí mezi Zr a Cl.
- ▶ I přes relativně vysoké zastoupení se vanad vyskytuje v přírodě vzácně, jen v malých množstvích.
- ▶ Je známo téměř 200 minerálů obsahujících vanad, ale bohatší naleziště jsou vzácná.⁷
- ▶ Nejdůležitějšími minerály jsou *patronit*, *vanadinit* a *karnotit*.
- ▶ Vanad se získává jako vedlejší produkt jiných procesů, např. zpracování bauxitu.
- ▶ Jedním z důležitých zdrojů jsou popílků vznikající destilací ropy.
- ▶ V roce 2017 bylo celosvětově vyrobeno více než 71 miliónů tun vanadu.⁸

⁷The mineralogy of Vanadium

⁸Vanadium Statistics and Information

Patronit

- ▶ Jednoklonný minerál, VS_4 . Chemicky se jedná o disulfid vanadičitý, $V(S_2)_2$.⁹
- ▶ Je podobný grafitu, má černou až tmavě hnědou barvu. Na řezu je šedý.¹⁰



Patronit.¹¹

⁹Patrónite – mineral data

¹⁰Patrónite

¹¹Zdroj: Ra'ike/Commons

Výskyt a získávání prvků

Vanad

Vanadinit

- ▶ Hexagonální minerál, $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$.¹²
- ▶ Slouží jako komerční zdroj pro přípravu vanadu a minoritně také olova.
- ▶ Poprvé byl objeven v roce 1801 v Mexiku.¹³



Vanadinit, Maroko.¹⁴



Vanadinit, muzeum Bonn.¹⁵

¹²Vanadinit

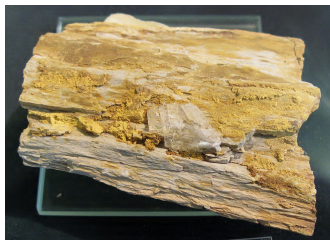
¹³Vanadinite

¹⁴Zdroj: Ivar Leidus/Commons

¹⁵Zdroj: Raimond Spekking/Commons

Karnotit

- ▶ Jednoklonný minerál, $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$. Obsah vody bývá proměnlivý a často obsahuje malá množství dalších kovů: Ca, Ba, Fe, Mg nebo Na.¹⁶
- ▶ Je zeleno-žlutý a využívá se jako ruda uranu a vanadu.¹⁷



Carnotit, Utah.¹⁸



Carnotit, Kongo.¹⁹

¹⁶Carnotite – mineral data

¹⁷Carnotite

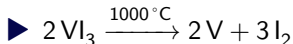
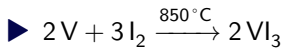
¹⁸Zdroj: Ra'ike/Commons

¹⁹Zdroj: Leon Hupperichs/Commons

Výskyt a získávání prvků

Vanad

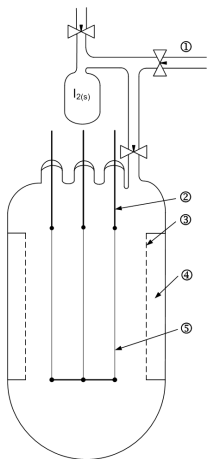
- ▶ Vanad se z rud získává pražením drtě s NaCl nebo Na₂CO₃ při teplotě 850 °C.
- ▶ Získaný roztok obsahující metavanádnan sodný (NaVO₃) je okyselen, čímž se vysráží polyvanadičnany (červený koláč).
- ▶ Ten je následně redukován kovovým vápníkem nebo hořčíkem.
- ▶ Čistý vanad se získává van Arkel–de Boerovým procesem, tj. rozkladem těkavého jodidu:²⁰



²⁰Preparation of High-Purity Vanadium Metal by the Iodide Refining Process ▶

Výskyt a získávání prvků

Vanad



1 - přívod vakua; 2 - molybdenová elektroda; 3 - molybdenová síť; 4 - zásobník surového materiálu; 5 - wolframové vlákno²¹

²¹Zdroj: Roland Mattern/Commons

Výskyt a získávání prvků

Niob, tantal

- ▶ Koncentrace niobu v zemské kůře je přibližně 20 ppm, je 34. nejrozšířenější prvek.
- ▶ Koncentrace tantalu v zemské kůře je přibližně 1,7 ppm.
- ▶ Čistý niob se v přírodě nevyskytuje, minerály obsahující niob obsahují zpravidla i tantal.
- ▶ Nejdůležitějším minerálem je $(\text{Fe, Mn})(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6$, pokud obsahuje více niobu označuje se jako *kolumbit*, v případě nadbytku tantalu jde o *tantalit*.²²
- ▶ Stejně jako u vanadu, nenacházíme bohatší naleziště ani u těchto prvků.

²²COLUMBIT - skupinové jméno pro minerály se vzorcem $(\text{Fe, Mn})(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6$

Výskyt a získávání prvků

Niob, tantal

Kolumbit

- ▶ Orthorombický minerál, $\text{Fe}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$.
- ▶ Má černou až hnědočernou barvu.²³



Columbit, USA.²⁴



Columbit, USA.²⁵

²³Columbite-(Fe)

²⁴Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

²⁵Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

Výskyt a získávání prvků

Niob, tantal

Tantalit

- ▶ Orthorombický minerál, $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Ta}_2\text{O}_6$.²⁶
- ▶ Má černou až načervenalou barvu.²⁷



Tantalit, USA.²⁸



Tantalit, Brazílie.²⁹

²⁶Tantalit

²⁷Tantalite

²⁸Zdroj: Andrew Silver/Commons

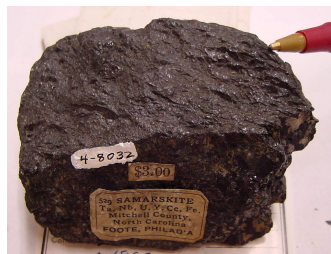
²⁹Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

Výskyt a získávání prvků

Niob, tantal

Samarskit-(Y)

- ▶ Orthorombický minerál, $(YFe^{3+}Fe^{2+}U, Th, Ca)_2(Nb, Ta)_2O_8$.³⁰
- ▶ Má černou až hnědou barvu.



Samarskit, USA.³¹



Samarskit, USA.³²

³⁰Samarskite-(Y)

³¹Zdroj: Andrew Silver/Commons

³²Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

Výskyt a získávání prvků

Niob, tantal

Fergusonit

- ▶ Orthorombický minerál, $(Y, \text{REE})\text{NbO}_4$ (REE - Rare-Earth Elements).³³
- ▶ Má černou až šedou barvu, může být i žlutý.



Fergusonit, Švédsko.³⁴



Fergusonit, Madagaskar.³⁵

³³Fergusonite-(Y) Mineral Data

³⁴Zdroj: Alchemist-hp/Commons

³⁵Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

Výskyt a získávání prvků

Niob, tantal

- ▶ Niob i tantal se vyrábějí v menším množství než vanad.
- ▶ Z minerálů se izoluje směs oxidů Nb_2O_5 a Ta_2O_5 .
- ▶ Tato směs pak reaguje s kyselinou fluorovodíkovou.
- ▶ $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 14 \text{HF} \longrightarrow 2 \text{H}_2[\text{TaF}_7] + 5 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 10 \text{HF} \longrightarrow 2 \text{H}_2[\text{NbOF}_5] + 3 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Kovy jsou pak separovány extrakcí pomocí ketonů, např. cyklohexanonu.³⁶
- ▶ Redukci oxidů lze provést několika metodami:
 - ▶ Redukce vodíkem nebo uhlíkem.
 - ▶ Elektrolýzou taveniny $\text{K}_2[\text{NbOF}_5]$ a chloridu sodného.
 - ▶ Aluminotermickou reakcí oxidu niobického nebo směsi oxidů:
 - ▶ $3 \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 12 \text{Al} \longrightarrow 6 \text{Nb} + 2 \text{Fe} + 6 \text{Al}_2\text{O}_3$
 - ▶ Tímto procesem získáme slitinu ferroniob nebo ferrotantal.³⁷

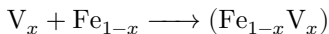
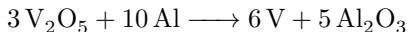
³⁶STAFF-INDUSTRY COLLABORATIVE REPORT Tantalum and Niobium

³⁷Ferroalloys Statistics and Information

Využití prvků

Vanad

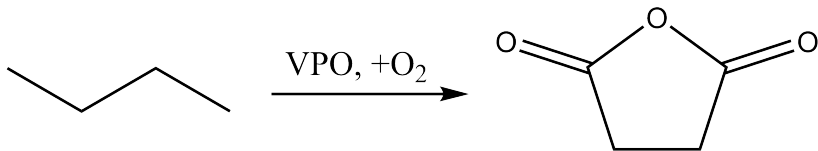
- ▶ Hlavní využití nachází vanad jako příměs do ocelí (*ferrovanad*).
- ▶ S uhlíkem v oceli vytváří jemná zrna V_4C_3 , ta jsou rozptýlena v objemu a dávají oceli vyšší odolnost vůči opotřebení, a to i za vysokých teplot.
- ▶ Tyto oceli se využívají při konstrukci pružin a rychlořezných ocelí.
- ▶ Obsah vanadu se pohybuje mezi 35 a 80 %.
- ▶ Nejběžnějším typem ferrovanadu je FeV80, který obsahuje 80 % vanadu.
- ▶ Vyrábí se z oxidu vanadičného redukcí ferrosiliciem nebo hliníkem.
- ▶ Jako struskotvorná látka se využívá pálené vápno.



Využití prvků

Vanad

- ▶ Další významné využití vanadu je v katalýze.³⁸
- ▶ Oxid vanadičný, V_2O_5 , katalyzuje oxidaci oxidu siřičitého na sírový při kontaktní výrobě kyseliny sírové za teploty $430\text{ }^\circ\text{C}$.³⁹
- ▶ $V_2O_5 + SO_2 \longrightarrow 2VO_2 + SO_3$
- ▶ $4VO_2 + O_2 \longrightarrow 2V_2O_5$
- ▶ K oxidaci *n*-butanu na maleinanhydrid se používá tzv. *VPO katalyzátor*.⁴⁰ Ten se připravuje reakcí V_2O_5 s H_3PO_4 .

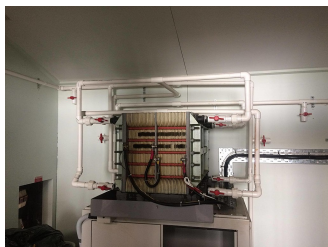


³⁸Catalytic Applications of Vanadium: A Mechanistic Perspective

³⁹Deactivation and Compound Formation in Sulfuric-Acid Catalysts and Model Systems

⁴⁰Evolution of a VPO Catalyst in *n*-Butane Oxidation Reaction During the Activation Time

- ▶ Vanadové redoxní baterie jsou typem průtočných baterií, mohou být velmi významnou technologií pro zálohování obnovitelných zdrojů elektrické energie.⁴¹
- ▶ Výhodou těchto baterií je snadná škálovatelnost, ve srovnání se statickými články. Kapacita baterie je dána objemem elektrolytu a její výkon je dán povrchem elektrod a počtem článků.
- ▶ Elektrolyt v kladném poločlánku je tvořen ionty VO_2^+ a VO^{2+} a v záporné pak V^{2+} a V^{3+} . Lze jej připravit elektrolytickým rozpouštěním V_2O_5 v kyselině sírové.



⁴¹Kam s elektrinou? Řešením mohou být vanadové průtočné baterie

Využití prvků

Vanad

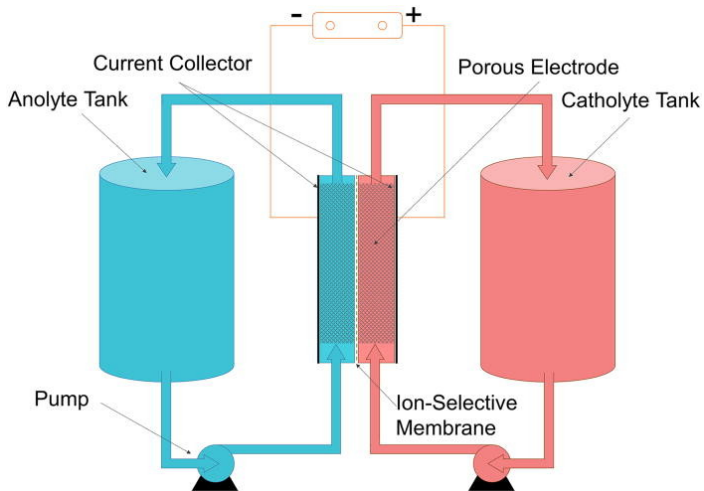


Schéma redoxní průtokové baterie.⁴²

⁴²Zdroj: Colintheone/Commons

Využití prvků

Vanad

- ▶ V roce 2022 Čína zprovoznila v Ta-lienu největší baterii tohoto typu, jako úložiště pro elektřinu získávanou z obnovitelných zdrojů (slunce a větru).⁴³
- ▶ Baterie dokáže uložit 400 MWh energie a do sítě zvládne dodávat 100 MW.⁴⁴
- ▶ Je plánováno v budoucnu zvýšit tyto parametry na dvojnásobek.



Ta-lien.⁴⁵

⁴³ Čína spustila největší redox flow baterii na světě se 100MW/400MWh

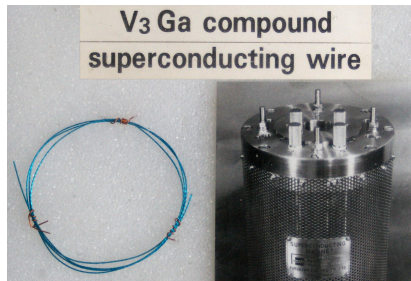
⁴⁴ China connects world's largest redox flow battery system to grid

⁴⁵ Zdroj: Michael Saechang/ Commons

Využití prvků

Vanad

- ▶ Slitina V_3Ga je supravodivá, její kritická teplota je 14,2 K a kritické magnetické pole 19 T.⁴⁶
- ▶ Díky těmto parametrům se využívá pro konstrukci supravodivých magnetů pro vysoká pole.



Supravodivý drát z V_3Ga .⁴⁷

⁴⁶A 17.5 Tesla superconducting concentric Nb3Sn and V3Ga magnet system

⁴⁷Zdroj: Materialscientist/Commons

- ▶ Supravodivé dráty NbTi se využívají v MRI (Magnet Resonance Imaging) magnetech a také v magnetech u LHC. Kritická teplota je okolo 10 K a hodnota kritického pole dosahuje 15 T.⁴⁸
- ▶ Další důležité slitiny jsou Nb₃Ge⁴⁹ a Nb₃Sn,⁵⁰ které se využívají ke konstrukci supravodivých magnetů např. pro NMR a MRI.
- ▶ V reaktoru ITER bude využito zhruba 600 tun Nb₃Sn a 250 tun Nb₃Ti.

⁴⁸Emergence of Nb-Ti as supermagnet material

⁴⁹Limits of NbTi and Nb₃Sn, and Development of W&R Bi-2212 HighField Accelerator Magnets

⁵⁰Preparation of Nb₃Ge films by chemical transport reaction and their critical properties



- ▶ Slitiny niobu s dalšími kovy (Ti, Fe, Hf, Ta) se využívají v kosmických technologiích pro konstrukci trysek motorů na kapalné paliva.⁵¹
- ▶ Např. slitina C103 byla využita v roce 1965 v programu Apollo.⁵²

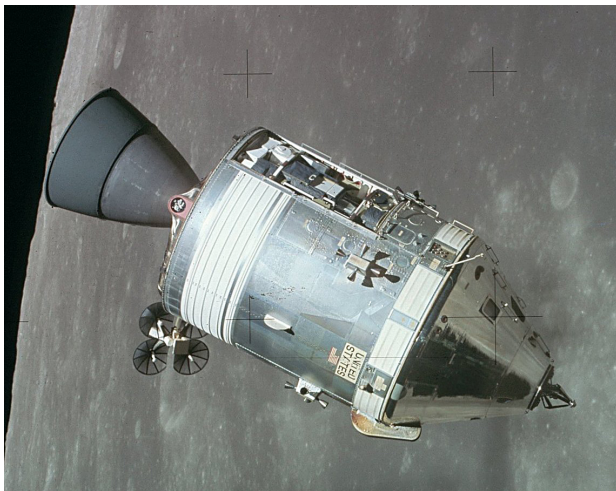
Slitina	Složení
C103	89 % Nb, 10 % Hf a 1 % Ti
FS85	61 % Nb, 10 % W, 28 % Ta a 1 % Zr
Cb129Y	79.8 % Nb, 10 % W, 10 % Hf a 0.2 % Y
Cb752	87.5 % Nb, 10 % W a 2.5 % Zr
Nb1Zr	99 % Nb a 1 % Zr

⁵¹Niobium Alloys and High Temperature Applications

⁵²Niobium C-103 Alloy

Využití prvků

Niob



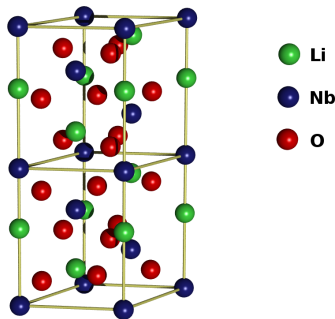
Apollo 15 CSM.⁵³

⁵³Zdroj: NASA/Commons

Využití prvků

Niob

- ▶ Niobičnan lithný, LiNbO_3 , je bezbarvý krystalický materiál.⁵⁴
- ▶ Využívá se pro konstrukci piezoelektrických senzorů, optických modulátorů, optických vlnodů, a dalších optických zařízení.
- ▶ Monokrystaly se připravují Czochralského metodou.
- ▶ Nanovlákná lze připravit hydrotermální reakcí oxidu niobičného s hydroxidem lithným v autoklávu při teplotě $150\text{ }^\circ\text{C}$.⁵⁵
- ▶ $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 2\text{LiOH} \longrightarrow 2\text{LiNbO}_3 + \text{H}_2\text{O}$



Krystalová struktura LiNbO_3 .⁵⁶

⁵⁴Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure

⁵⁵Lithium niobate nanowires synthesis, optical properties, and manipulation

⁵⁶Zdroj: Ahellwig/Commons

Využití prvků

Niob

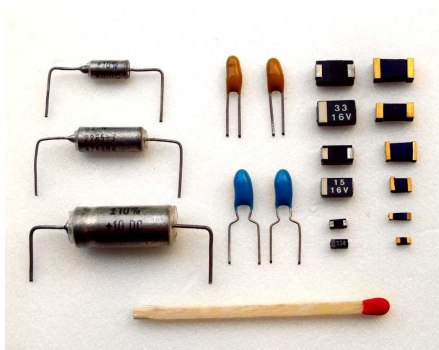
- ▶ Jaderný izomer ^{93m}Nb se využívá jako zdroj RTG záření pro rentgenovou fluorescenci (XRF).⁵⁷
- ▶ Připravuje se ozařováním stabilního izotopu ^{93}Nb rychlými neutrony v jaderném reaktoru:
- ▶ $^{93}\text{Nb} + n \longrightarrow ^{93m}\text{Nb} + n$
- ▶ Ozářený niob se nechá dostatečně dlouho stát, aby došlo k rozpadu izotopu ^{95}Nb ($T_{\frac{1}{2}} = 35$ dnů) a pak se rozpustí ve směsi kyseliny fluorovodíkové a dusičné.
- ▶ $^{93}\text{Nb} + n \xrightarrow{-\gamma} ^{94}\text{Nb} + n \xrightarrow{-\gamma} ^{95}\text{Nb}$
- ▶ Roztok se pak separuje na anexu.
- ▶ Deexcitace probíhá uvolněním fotonu o energii 30,8 keV, poločas přeměny 16,1 roku.
- ▶ Analogicky lze provést excitaci ozařováním niobu brzdným zářením o energii 5–30 MeV:
- ▶ $^{93}\text{Nb} + \gamma \longrightarrow ^{93m}\text{Nb} + \gamma'$

⁵⁷The possibility of ^{93m}Nb radionuclide production in the nuclear reactor BR-10 ...

Využití prvků

Tantal

- ▶ Tantal má hlavní využití v elektronice, využívá se při výrobě tantalových kondenzátorů.
- ▶ Oproti klasickým elektrolytickým kondenzátorům mají velmi výhodný poměr kapacity a objemu.



Tantalové kondenzátory.⁵⁸

⁵⁸Zdroj: Jens Both/Commons

Využití prvků

Tantal

- ▶ Anoda kondenzátoru je tvořena kovovým tantalem, vyrábí se lisováním práškového tantalu na tantalový drát ve vakuu při teplotě 1500–2000 °C.⁵⁹
- ▶ Kapacitance materiálu je závislá na měrném povrchu anody.
- ▶ Dielektrická vrstva se vyrábí elektrochemickou oxidací anody:
- ▶ $2 \text{Ta} + 5 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ta}_2\text{O}_5 + 5 \text{H}_2$
- ▶ Tloušťka dielektrické vrstvy určuje maximální napětí, které kondenzátor snese.
- ▶ Katoda je tvořena vrstvou MnO_2 vytvořenou tepelným rozkladem dusičnanu manganatého.
- ▶ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \longrightarrow \text{MnO}_2 + 2 \text{NO}_2$

⁵⁹Basic tantalum capacitor technology

⁶⁰Zdroj: inductiveload/Commons

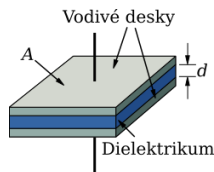
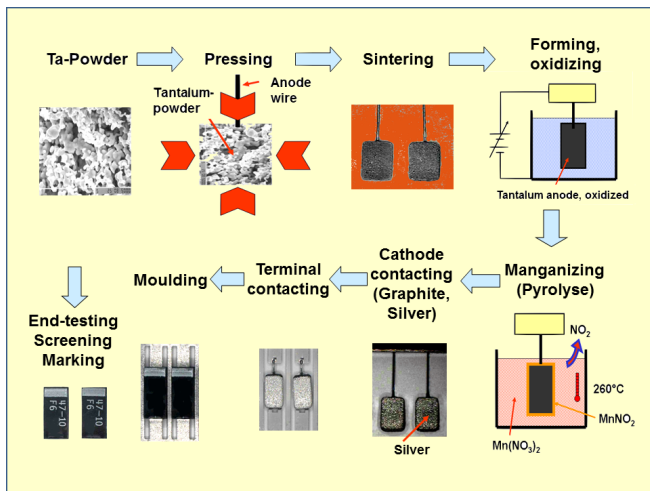


Schéma kondenzátoru.⁶⁰

Využití prvků

Tantal



Výroba tantalových kondenzátorů.⁶¹

⁶¹Zdroj: Elcap/Commons

- ▶ Tantal je také součástí mnoha slitin s vysokou teplotou tání, pevností a tažností.
- ▶ Využívají se pro speciální aplikace jako jsou tepelné výměníky, proudové motory, chemické a jaderné reaktory, atd.
- ▶ Tantal je odolný vůči působení kyselin, kromě HF a horké kyseliny sírové.
- ▶ Dokáže vázat kyslík a dusík (za tvorby oxidů a nitridů). Toho se využívá, při konstrukci vakuových elektronek, k udržování vysokého vakua.
- ▶ Vysoké teplotní stability se využívá i při konstrukci topných těles do vysokoteplotních pecí.

Využití prvků

Tantal

- ▶ Izotop ^{182}Ta se připravuje ozařováním tantalu nebo oxidu tantaličného neutrony v jaderném reaktoru:
- ▶ $^{181}\text{Ta} + n \longrightarrow ^{182}\text{Ta} + \gamma$
- ▶ Rozpadá se přeměnou β^- s poločasem rozpadu 114,7 dní.
- ▶ $^{182}\text{Ta} \longrightarrow ^{182}\text{W} + \beta^-$
- ▶ Tento izotop se ve formě $^{182}\text{Ta}_2\text{O}_5$ využívá pro monitorování výroby oceli a zjišťování původu oxidických vměstků.
- ▶ Využití nachází i v biologii, kde se využívají pouzdra s ozářeným tantalovým drátem pro monitorování pohybu malých živočichů (myši, mloků). Pouzdro je jim voperováno pod kůži.



Mlok skvrnitý.⁶²

- ▶ Vanad a tantal mají elektronovou konfiguraci $(n-1)d^3 ns^2$. U niobu je konfigurace $4d^4 5s^1$.
- ▶ Vlastnosti prvků jsou podobné prvkům 4. skupiny.
- ▶ Na vzduchu se pasivují tvorbou oxidické vrstvy.
- ▶ Rozpouštějí se v oleu,⁶³ kyselině fluorovodíkové a ve směsi HF/HNO₃.
- ▶ Niob a tantal se dále rozpouštějí i v dalších minerálních kyselinách.
- ▶ Vytvářejí sloučeniny v rozmezí oxidačních čísel -III až V.
- ▶ Koordinační číslo může dosahovat až hodnoty 8.
- ▶ Nejstabilnější oxidační číslo u vanadu je IV.
- ▶ Velmi stabilní je vanadylový kation VO²⁺, který obsahuje trojnou vazbu V≡O.
- ▶ Známe také trihalogenidy vanadylu VOX₃.
- ▶ Niob a tantal mají velmi podobné chemické vlastnosti, preferují oxidační číslo V.

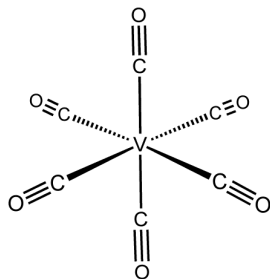
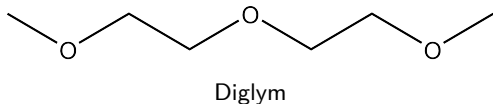
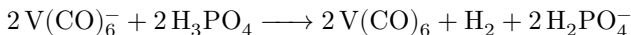
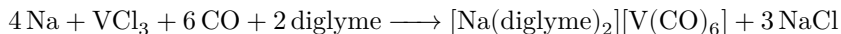
⁶³Dýmavá kyselina sírová, roztok oxidu sírového v kyselině sírové

Sloučeniny

Ox. č.	K. č.	V	Nb/Ta
-III	5	$[\text{V}(\text{CO})_5]^{3-}$	-
-I	6	$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	$[\text{M}(\text{CO})_6]^-$
0	6	$[\text{V}(\text{CO})_6]$	-
I	6	$[\text{V}(\text{bipy})_3]^+$	-
II	4	-	NbO
	6	$[\text{V}(\text{CN})_6]^{4-}$	
III	4	$[\text{VCl}_4]^-$	-
	8	-	$[\text{Nb}(\text{CN})_8]^{5-}$
IV	4	VCl_4	$[\text{Nb}(\text{NEt}_2)_4]$
	5	$\text{VO}(\text{acac})_2$	-
	6	VCl_4	$[\text{Nb}(\text{NEt}_2)_4]$
V	4	VOCl_3	ScNbO_4
	5	VCl_5	MF_5
	6	$[\text{VF}_6]^-$	$[\text{MF}_6]^-$
	8	$[\text{V}(\text{O}_2)_4]^{3-}$	$[\text{M}(\text{O}_2)_4]^{3-}$
			$[\text{MF}_8]^-$

Sloučeniny

- ▶ S π -akceptorními ligandy vytváří komplexní sloučeniny, kde vystupují v oxidačním čísle 0.
- ▶ Příkladem může být hexakarbonyl vanadu, $[\text{V}(\text{CO})_6]$.
- ▶ Ten se připravuje redukcí VCl_3 sodíkem v přítomnosti oxidu uhelnatého a následnou oxidací kyselinou fosforečnou.⁶⁴

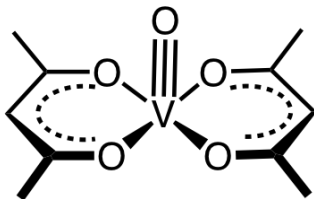


⁶⁴Transition Metal Carbonyl Compounds

Sloučeniny

Vanadyl

- ▶ Vanadylový kation, VO^{2+} , obsahuje trojnou vazbu mezi kyslíkem a čtyřmocným vanadem.
- ▶ Jde o jeden z nejstabilnějších kationtů, díky čemuž je i velmi rozšířený.
- ▶ Komplexy obsahující tento kation jsou zpravidla modré a paramagnetické.
- ▶ V přírodě se vyskytuje v minerálech canvasitu⁶⁵ a pentagonitu⁶⁶ ($\text{Ca}(\text{VO})\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).



⁶⁵Cavansite

⁶⁶Pentagonite

Sloučeniny

Vanadyl



Canvasit.⁶⁷



Pentagonit.⁶⁸

⁶⁷Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

⁶⁸Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

Sloučeniny

Oxidy

- ▶ **Oxid vanadičný**, V_2O_5 , vzniká zahříváním vanadu v atmosféře kyslíku nebo výhodněji termickým rozkladem metavanadičnanu amoného:
$$2 NH_4VO_3 \longrightarrow V_2O_5 + 2 NH_3 + H_2O$$
- ▶ V čistém stavu je žlutooranžový.
- ▶ Je amfoterní, ochotně se rozpouští v kyselinách za vzniku dioxovanadičného kationtu $(VO_2)^+$, v roztocích alkalických hydroxidů tvoří orthovanadičnanové ionty VO_4^{3-} .



Oxid vanadičný.⁶⁹

⁶⁹Zdroj: Ondřej Mangl/Commons

- ▶ Zahříváním vratně uvolňuje kyslík, čímž se stává velmi žádaným katalyzátorem, nahradil např. dražší a vzácnější platinu při oxidaci SO_2 na SO_3 :
- ▶ $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{SO}_2 \longrightarrow 2\text{VO}_2 + \text{SO}_3$
- ▶ Poté ho lze regenerovat zahříváním v kyslíku:
- ▶ $4\text{VO}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{V}_2\text{O}_5$
- ▶ Toho se využívá při kontaktní výrobě kyseliny sírové, H_2SO_4 .⁷⁰
- ▶ $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$
- ▶ $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4$
- ▶ Halogenací V_2O_5 získáme halogenidy vanadylu:
- ▶ $2\text{V}_2\text{O}_5 + 6\text{F}_2 \longrightarrow 4\text{VOF}_3 + 3\text{O}_2$
- ▶ $2\text{V}_2\text{O}_5 + 6\text{Cl}_2 \longrightarrow 4\text{VOCl}_3 + 3\text{O}_2$

⁷⁰Deactivation and Compound Formation in Sulfuric-Acid Catalysts and Model Systems

- ▶ **Oxid vanadičitý**, VO_2 , je amfoterní, černý prášek.
- ▶ Vzniká komproporcionací oxidů vanadičného a vanaditého:
- ▶ $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{V}_2\text{O}_3 \longrightarrow 4\text{VO}_2$
- ▶ V neoxidujících kyselinách poskytuje modře zbarvené roztoky vanadylu $(\text{VO})^{2+}$, v alkalických roztocích tvoří ionty $(\text{V}_4\text{O}_9)^{2-}$, a při vysokém pH $(\text{VO}_4)^{4-}$.
- ▶ Oxid vanadičitý je studován jako potenciální spektrálně selektivní povrch oken, který dokáže snižovat propustnost okna pro infračervené záření a tím snižovat tepelné ztráty v budovách.⁷¹
- ▶ Vykazuje také *termochromismus*, tzn. změnu barvy s teplotou. Při nižších teplotách než 67 °C je průhledný a polovodivý, při vyšší teplotě se stává neprůhledným vodičem elektřiny, ale nevede teplo.⁷²
- ▶ Přechod mezi těmito dvěma stavy proběhne za dobu kratší než 100 fs, což je použitelné pro konstrukci extrémně rychlé závěrky.

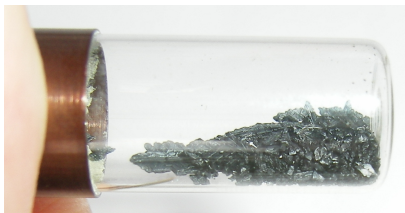
⁷¹Intelligent Window Coatings that Allow Light In but Keep Heat Out - News Item

⁷²Timing nature's fastest optical shutter

Sloučeniny

Oxidy

- ▶ **Oxid vanaditý**, V_2O_3 , je černá látka.
- ▶ Lze ho připravit redukcí oxidu vanadičného vodíkem nebo oxidem uhelnatým.
- ▶ Má strukturu korundu.
- ▶ Za laboratorní teploty jde o vodič, při ochlazení pod $-103\text{ }^\circ\text{C}$ se stává izolantem.
- ▶ V přírodě se vyskytuje jako minerál karelianit.⁷³



Oxid vanaditý.⁷⁴

⁷³Karelianite

⁷⁴Zdroj: P.R. Binter/Commons

Sloučeniny

Oxoanionty a isopolysloučeniny

- ▶ Vanad v oxidačním čísle V vytváří ve vodném roztoku velkou řadu oxoaniontů, jejich složení a struktura jsou závislé na pH.
- ▶ Složení těchto roztoků je možné studovat pomocí 1D a 2D ^{51}V NMR spektroskopie.⁷⁵
- ▶ Jádro ^{51}V je sice kvadrupolární (spin $\frac{7}{2}$), ale má vysoké zastoupení (99,75 %) a nízký kvadrupolární moment, díky tomu je jeho citlivost asi třetinová oproti ^1H .⁷⁶
- ▶ Další metody použité pro studium těchto rovnováh byly Ramanova spektroskopie, kryoskopie, iontoměničová chromatografie,
- ▶ Rozpouštěním V_2O_5 v alkalickém hydroxidu dochází k tmavnutí roztoku, pokud pH snížíme pod 7 přechází barva postupně na oranžovou až červenou.
- ▶ Při pH 2 se začíná zpět vylučovat hydratovaný V_2O_5 . Dalším okyselením se opět oxid rozpouští.

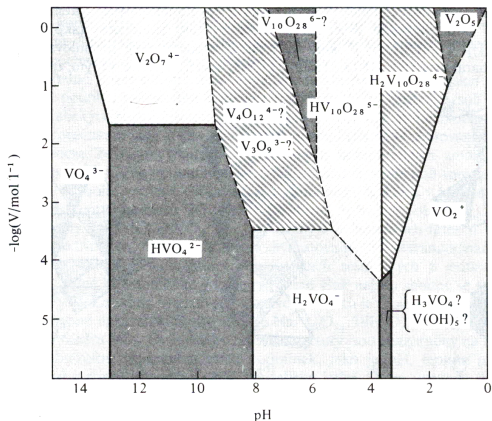
⁷⁵Vanadium-51 NMR

⁷⁶Vanadium NMR

Sloučeniny

Oxoanionty a isopolysloučeniny

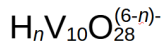
- ▶ V silně zásaditém prostředí jsou přítomny ionty VO_4^{3-} , které snižováním pH přechází na HVO_4^{2-} , příp. při vyšší koncentraci na $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$.



pH 14



pH 6

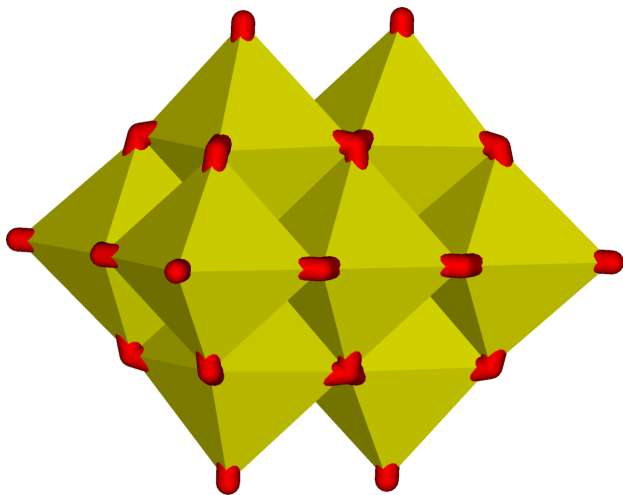


pH 0



Sloučeniny

Oxoanionty a isopolysloučeniny

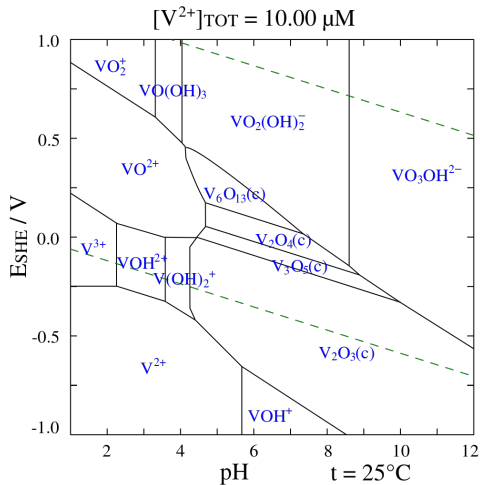


Struktura dekavanadičnanu $[V_{10}O_{28}]^{6-}$.⁷⁷

⁷⁷Zdroj: Axiosaurus/Commons

Sloučeniny

Oxoanionty a isopolysloučeniny



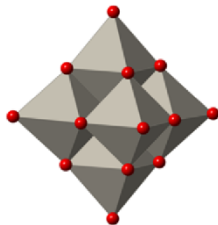
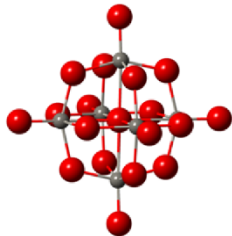
Ionty vanadu ve vodném roztoku.⁷⁸

⁷⁸Zdroj: Cadmium/Commons

Sloučeniny

Oxoanionty a isopolysloučeniny

- ▶ Izopolyanionty odvozené od niobu a tantalu můžeme získat tavbou Nb_2O_5 nebo Ta_2O_5 s nadbytkem alkalického hydroxidu.
- ▶ Pokud udržujeme pH pod hodnotou 11, obsahuje roztok ionty $\text{M}_6\text{O}_{19}^{8-}$.
- ▶ Krystalizací můžeme získat soli $\text{K}_8\text{M}_6\text{O}_{19} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ nebo $\text{Na}_8\text{M}_6\text{O}_{19} \cdot 24,5 \text{H}_2\text{O}$.⁷⁹
- ▶ V případě niobu podléhají tyto anionty protonizaci za vzniku $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$.



⁷⁹New polyoxotantalate salt $\text{Na}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 24,5 \text{H}_2\text{O}$ and its properties

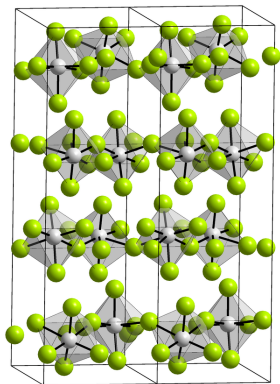
Sloučeniny

Halogenidy

- ▶ Fluorid vanadičný, VF_5 , je jediný známý pentahalogenid, bezbarvá krystalická látka.
- ▶ V plynném stavu vytváří monomerní molekuly s geometrií trigonální bipyramidy.
- ▶ V pevném stavu má polymerní strukturu, tvoří ji oktaedry VF_6 , propojené vrcholy.
- ▶ Příprava je možná přímou reakcí z prvků nebo disproportionací VF_4 .⁸⁰
- ▶ $2\text{VF}_4 \xrightarrow{650^\circ\text{C}} \text{VF}_5 + \text{VF}_3$
- ▶ Je to Lewisova kyselina, např. vytváří hexafluorovanadičnan:
- ▶ $\text{VF}_5 + \text{KF} \longrightarrow \text{KVF}_6$

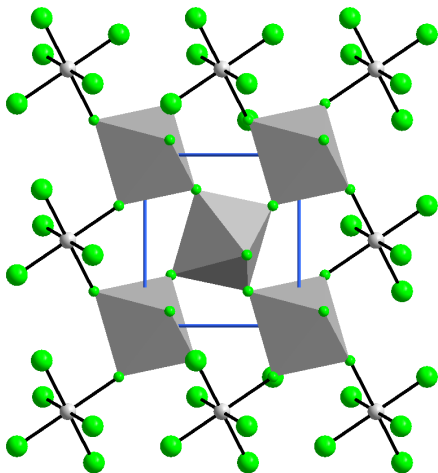
⁸⁰Thermochemistry of vanadium fluorides

⁸¹Zdroj: Orci/Commons



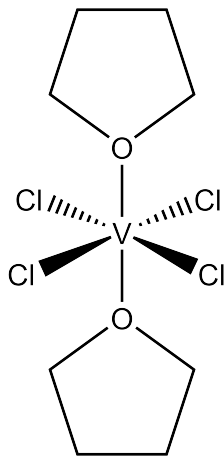
Krystalová struktura fluoridu vanadičného.⁸¹

- ▶ Ve vodě hydrolyzuje až na oxid vanadičný:
- ▶ $\text{VF}_5 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{VOF}_3 + 2 \text{HF}$
- ▶ $2 \text{VOF}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{V}_2\text{O}_5 + 6 \text{HF}$
- ▶ Má také silné fluorační schopnosti, fluoruje nenasycené perfluoropolefiny až na perfluoroalkany. Dokáže fluorovat i elementární síru:
- ▶ $\text{S} + 4 \text{VF}_5 \longrightarrow \text{SF}_4 + 4 \text{VF}_4$
- ▶ Ochtově se rozpouští v HF, nereaguje s kapalným chlorem, ani bromem.
- ▶ Fluorid vanadičitý, VF_4 , je paramagnetická žlutohnědá pevná látka. Je silně hygroskopický.
- ▶ Lze ho připravit fluorací chloridu vanadičitého:
- ▶ $\text{VCl}_4 + 4 \text{HF} \longrightarrow \text{VF}_4 + 4 \text{HCl}$
- ▶ Má stejnou strukturu jako SnF_4 .



Krystalová struktura VF_4 .⁸²

- ▶ Nejvyšším chloridem vanadu je VCl_4 , jedovatá, červenohnědá kapalina.
- ▶ Na rozdíl od TiCl_4 je paramagnetický, jde o jednu z mála paramagnetických kapalin.
- ▶ Připravuje se chlorací kovového vanadu, na rozdíl od reakce s fluorem nevzniká pentachlorid.
- ▶ Má silné oxidační vlastnosti:
- ▶ $2\text{VCl}_4 + 8\text{HBr} \longrightarrow 2\text{VBr}_3 + 8\text{HCl} + \text{Br}_2$
- ▶ Vytváří adukty s mnoha ligandy, např. s THF:
- ▶ $\text{VCl}_4 + 2\text{THF} \longrightarrow \text{VCl}_4(\text{THF})_2$
- ▶ Využívá se jako katalyzátor polymerací olefinů.



- ▶ Vanad má důležitější roli v mořském prostředí než v suchozemském.⁸³
- ▶ Mořské řasy produkují vanadovou bromoperoxidasu, chloroperoxidasu a jodoperoxidasu, které jsou odpovědné za odstraňování peroxidu z organismu:
- ▶ $R-H + Br^- + H_2O_2 \longrightarrow R-Br + H_2O + OH^-$
- ▶ Muchomůrky červené mají schopnost silně akumulovat vanad z okolí.⁸⁴
- ▶ Vanad se v nich vyskytuje jako *amavadinový anion*, obsahuje vanad v oxidačním stavu IV, který je chelatován dvěma anionty kyseliny N-hydroxyimino-2,2'-dipropionové.



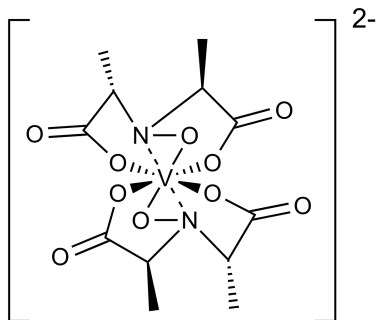
Muchomůrka červená (*Amanita muscaria*).⁸⁵

⁸³Vanadium in biological systems and medicinal applications

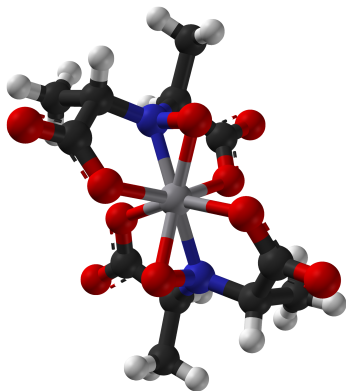
⁸⁴Muchomůrka červená a vanad

⁸⁵Zdroj: Oleg Bor/Commons

Struktura amavadinu⁸⁶



Amavadin.⁸⁷



Krystalová struktura amavadinu.⁸⁸

⁸⁶The Structural Characterization of Amavadin

⁸⁷Zdroj: Edgar181/Commons

⁸⁸Zdroj: Ben Mills/Commons

- ▶ Hemovanadin je světle zelená bílkovina.
- ▶ Nachází se v krevních buňkách mořských perutýnů a dalších organismů.
- ▶ Na rozdíl od hemoglobinu není nosičem kyslíku.



Pospolitka zelenavá.⁸⁹

⁸⁹Zdroj: Bernard DUPONT/ Commons

Děkuji za pozornost

Zdeněk Moravec

`hugo@chemi.muni.cz`

`https://is.muni.cz/www/moravec/`