

i Ti^{2+} wymaga użycia silnych reduktorów, np. wodoru *in statu nascendi*. Otrzymanie faz metalicznych tytanowców nie jest możliwe ze związków w roztworach wodnych. Najczęściej, do otrzymania metalicznych tytanowców, stosuje się metody metalotermiczne. Tytan w postaci gąbki tytanowej otrzymuje się przez redukcję $TiCl_4$ za pomocą ciekłego magnezu w temp. powyżej 873 K. Metaliczny cyrkon i hafn otrzymuje się m.in. z takich związków, jak: ZrF_4 , HfF_4 , K_2ZrF_6 lub ZrO_2 , przez ich redukcję metalicznym wapniem, magnezem, sodem lub wodorkiem wapnia CaH_2 . W celu otrzymania bardzo czystych metali stosuje się metodę Van Arkela polegającą na rozkładzie jodków tytanowców MI_4 .

3.4.3. Wanadowce

3.4.3.1. Ogólna charakterystyka wanadowców

Do wanadowców należą pierwiastki bloku *dsp* o pięciododatnich rdzeniach – wanad, niob i tantal. Do grupy tej należy również, otrzymany sztucznie, radioaktywny pierwiastek VI okresu rdzeniowego o liczbie atomowej 105 i rekomendowanej przez IUPAC nazwie Dubnium (Db) w miejsce tymczasowej nazwy systematycznej „Unilpentium – Unp”. Otrzymano szereg izotopów tego pierwiastka o liczbach masowych od 255 do 263, z których najdłuższy półokres rozpadu – 34 sekundy, ma izotop 262.

Charakterystyka rdzeni pierwiastków tej grupy jest podana w tabl. 57.

3.4.3.2. Fazy metaliczne i kationy wanadowców

Wanadowce tworzą fazy metaliczne o sieciach krystalicznych regularnych wewnątrznie centrowanych (grupa przestrzenna *Im3m*) z krawędziami komórek elementarnych wynoszącymi: dla wanadu 329,7 pm (298 K), dla niobu 330,05 pm (303 K) i dla tantalu 329,7 pm (298 K) i stechiometriach $Z = 2$. Nie stwierdzono odmian temperaturowych i ciśnieniowych tych faz.

Podobnie jak tytanowce, proste barwne kationy w roztworach wodnych tworzy jedynie wanad – V^{2+} i V^{3+} . W fazie stałej kationy M^{2+} i M^{3+} wanadowców są stabilizowane, jedynie z mało polaryzowalnymi, „twardymi” anionami F^- i częściowo O^{2-} i Cl^- . Z „miękkimi”, polaryzowalnymi anionami – Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} ,

Tablica 57
Charakterystyka rdzeni wanadowców

Pierwiastek Właściwości		V	Nb	Ta
Liczba atomowa		23	41	73
Stabilne izotopy [%]		50* – 0,24 51 – 99,76	93 – 100	180 – 0,012 181 – 99,988
[⁵⁰ V*, $\tau_{1/2} = 4 \cdot 10^{16}$ lat]				
Masa atomowa [j.m.a.]		50,9414	92,9064	180,9479
Częstość występowania w skorupie ziemskiej, masowa [ppm]		136	20	1,7
Struktura rdzeni		$K^2 L^8 M^8$	$K^2 L^8 M^{18} N^8$	$K^2 L^8 M^{18} N^{32} O^8$
Energie jonizacji rdzeni [eV]		128	102	
Energie wiązania elektronów walencyjnych [eV]	1	65,3	50,5	44,6
	2	46,7	38,3	33,2
	3	29,3	25,0	21,8
	4	14,7	14,3	16,2
	5	6,7	6,9	7,9
Promienie jonowe dla $lk = 6$ [pm]	M^{4+}	60	(69)	66
	M^{3+}	64	(70)	(66)
	M^{2+}	79	(71)	(67)
Promienie atomowe [pm]		134	147	146

Se^{2-} , Te^{2-} i N^{3-} , wanadowce na niższych stopniach utlenienia, nie tworzą związków ze zlokalizowanymi przy ich rdzeniach elektronami d , lecz układy klastrowe o różnej liczbie rdzeni wanadowca lub układy polimeryczne łańcuchowe, warstwowe czy przestrzenne przenikające kryształy związków.

Kationy V^{2+} w VF_2 (struktura rutylu) mają $lk = 6$, z dwiema odległościami aksjalnymi wynoszącymi 207 pm i czterema ekwatorialnymi – 209 pm, również w VCl_2 kation ma $lk = 6$ (struktura warstwowa) z odległościami V-Cl 254 pm. W tlenku VO (struktura typu NaCl) odległości V-O wynoszą 203 pm. We fluorkach wanadowców(III): VF_3 , NbF_3 i TaF_3 oraz w VCl_3 , kationy M^{3+} mają regu-

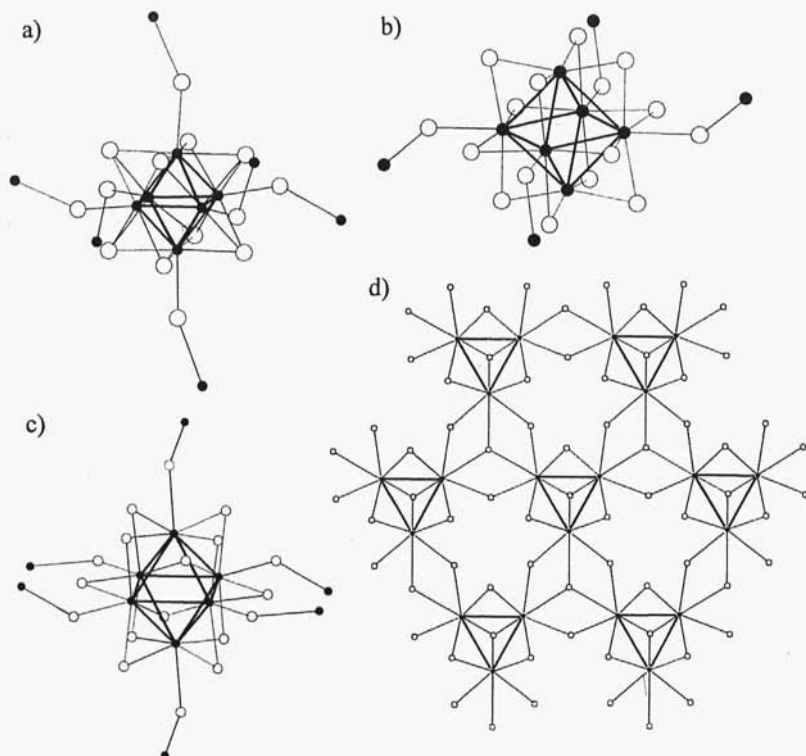
larną koordynację ośmiościenną (struktury typu ReO_3), z odległościami M-F i V-Cl wynoszącymi odpowiednio – 194 pm, 195 pm, 195 pm i 242 pm. W strukturze V_2O_3 kationy V^{3+} mają silnie zdeformowane otoczenie ośmiościennne z odległościami V-O zmieniającymi się od 197 do 205 pm oraz z krótkimi odległościami V-V 269,7 pm, pomiędzy parami połączonych przez trójkątne ściany ośmiościanów VO_6 , świadczącymi o oddziaływaniu V-V. Odległości V-V pomiędzy pozostałymi ośmiościanami są dłuższe i wynoszą 288 pm.

Niob i tantal na niskich stopniach utlenienia tworzą szereg związków z łatwiej polaryzowalnymi anionami fluorowców, w których występują klasterki utworzone z rdzeni niobu i tantalu powiązanych zmienną ilością zdelokalizowanych elektronów. Klasterki takie są stabilizowane przez związanie, w znacznym stopniu kowalencyjnie, anionów cięższych fluorowców. Do związków o budowie klasterowej należą: Nb_6I_{11} o $e_v = 3,167$, $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ i Ta_6I_{14} o $e_v = 2,667$ oraz $\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$ o $e_v = 2,5$, Nb_3Br_8 i Nb_3I_8 o $e_v = 2,33$.

W sześciordzeniowych klasterach najwięcej elektronów przypada na klaster Nb_6^{11+} w Nb_6I_{11} ($e_v = 3,167$), mniej ($e_v = 2,67$) przypada na M_6^{14+} w $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ i Ta_6I_{14} , a najmniej w Ta_6^{15+} ($e_v = 2,5$) w $\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$. Struktury tych związków przedstawiono na rys. 149a,b,c.

W związku Nb_6I_{11} ośmiościenny klaster Nb_6^{11+} , z odległościami Nb-Nb zmieniającymi się w granicach od 270 do 295 pm, wiąże 14 anionów I^- w jednostkę strukturalną $\text{Nb}_6\text{I}_{14}^{3-}$, w której 8 anionów I^- jest położonych nad wszystkimi trójkątnymi ścianami ośmiościanu centralnego, pozostałe sześć anionów I^- związanych z sześcioma rdzeniami niobu wiąże klaster z sąsiednimi, w przestrzenną strukturę związku (rys. 149a). W $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$, klaster Nb_6^{14+} wiąże 16 anionów Cl^- w jednostkę $\text{Nb}_6\text{Cl}_{16}^{2-}$, w której 12 anionów Cl^- znajduje się nad 12 krawędziami centralnego ośmiościanu, a 4 Cl^- związane z 4 rdzeniami niobu, tworzy mostki wiążące klaster z 4 sąsiednimi w warstwę (rys. 149b).

W związku $\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$, klaster Ta_6^{15+} wiąże 18 anionów Cl^- , tworząc jednostkę strukturalną $\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}^{3-}$, w której również 12 anionów Cl^- położonych jest nad krawędziami ośmiościanu centralnego, a 6 związanych z rdzeniami tantalu tworzy mostkowe wiązania z sąsiednimi klasterami, tworząc strukturę przestrzenną związku

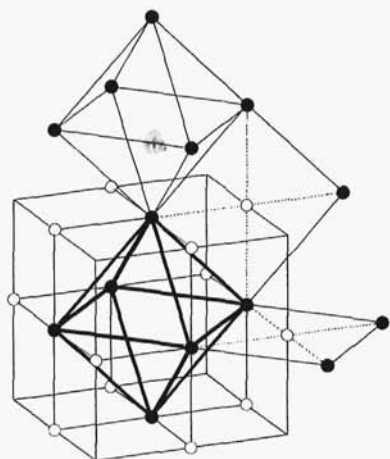


Rys. 149. Fragmenty struktur związków: a) Nb_6I_{11} , b) $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ i Ta_6I_{14} , c) $\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$, d) Nb_3Br_8 i Nb_3I_8

(rys. 149c). Wydaje się, że sześciordzeniowy klastery M_6^{15+} o $e_v = 2,5$ jest końcowy w tej serii struktur klastrowych. W miejsce kolejnego, o stechiometrii M_6^{16+} i o $e_v = 2,33$, pojawia się klastery M_3^{8+} w związkach Nb_3Br_8 i Nb_3I_8 . Na rysunku 149d przedstawiono fragment warstwowej struktury Nb_3Br_8 , w której trójkątne klastery Nb_3^{8+} z krótkimi wiązaniami Nb-Nb wynoszącymi 288 pm, wiążą 3 aniony Br^- (255 pm), symetrycznie nad płaszczyznę klastery, w połowie odległości Nb-Nb. Czwarty anion Br^- znajduje się pod płaszczyznę klastery w środku, z jednakowymi odległościami do trzech rdzeni niobu wynoszącymi 260 pm. Ponadto sześć anionów Br^- (270 pm) wiąże mostkowo klastery z jednym z rdzeni niobu sąsiednich klastery w warstwie, a każdy z trzech dalszych

Br^- tworzy wiązania z dwoma rdzeniami niobu sąsiednich klastarów (279 pm). Pełna stechiometria klastera wynosi więc $\text{Nb}_3\text{I}_{13}^{5-}$, a stechiometria związku wynika z udziału anionów Br^- w każdym klastercie warstwy, czyli $-(4 \cdot 1 + 6 \cdot 1/2 + 3 \cdot 1/3 = 8)$.

Budowę klastrową mają również tlenki NbO i TaO. Na rysunku 150 przedstawiono fragment struktury NbO. W strukturze występują również klaster Nb_6 (z odległościami Nb-Nb wynoszącymi 298 pm) powiązane przez wierzchołkowe rdzenie niobu. Tworzą one przestrzenny układ klastarów Nb_6 z jonami O^{2-} ulokowanymi w środku sześciennych luk pomiędzy klastercami.



Rys. 150. Fragment struktury NbO i TaO

Fazy metaliczne litych wanadoców odznaczają się dużą odpornością na działanie czynników chemicznych, a tantal jest najbardziej odpornym na korozję metalem nieszlachetnym. Charakterystyka fizykochemiczna faz metalicznych wanadoców jest podana w tabl. 58. Metaliczny wanad rozтворя się w kwasach – siarkowym, azotowym i fluorowodorowym, niob i tantal zaś tylko we fluorowodorowym i w mieszaninie fluorowodorowego i azotowego. Wanad nie reaguje z roztworami zasad, niob ulega utlenieniu do niobianów(V), a tantal reaguje dopiero ze stopionymi zasadami, utleniając się do tantalatów(V). W tlenie metale ulegają pasywacji, do temp. $\sim 573\text{ K}$, w wyższych zaś temperaturach reagują z utworzeniem pięciotlenków M_2O_5 . Fazy metaliczne wanadoców odwracalnie pochłaniają

Tablica 58
Charakterystyka fizykochemiczna jednopierwiaszkowych faz wanadowców

Właściwości faz metalicznych	Pierwiastek	V	Nb	Ta
Gęstość [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]		5,96	8,57	16,65
Temperatura topnienia [K]		2160	2741	3269
Temperatura wrzenia [K]		3623	5015	~5690
Praca wyjścia elektronu [eV]		4,12	3,99	4,12
Energia sieci krystalicznej [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]		503	773	775
Przewodnictwo elektryczne w temp. 300 K [$\text{MS} \cdot \text{m}^{-1}$]		4,03	8,03	8,0
Potencjał normalny [V] M^{n+}/M^0		$\text{V}^{2+} -1,5$	$\text{Nb}^{3+} -1,1$	$\text{Ta}^{\text{V}} -1,12$
Przenikalność magnetyczna [$\text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^3$]		$+5,0 \cdot 10^{-8}$	$+2,76 \cdot 10^{-8}$	$+1,07 \cdot 10^{-8}$
Przewodnictwo cieplne w temp. 300 K [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]		30,7	53,7	57,5
Ciepło właściwe c_p [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]		24,89	24,6	25,4
Entropia molowa [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]		28,91	36,4	41,51

wodór, wiążąc go do składu MH. Z dwufluorowcami wanadowce reagują łatwo z utworzeniem kowalencyjnych związków, reakcje z F_2 przebiegają już w temperaturze pokojowej, z Cl_2 reagują w temp. od 473 – 523 K, z Br_2 w zakresie 523 – 573 K. W reakcjach z dwuazotem, przebiegających w temp. powyżej 873 K, metale te tworzą szereg azotków o różnych stechiometriach, np. M_3N , M_2N czy MN. Azotki te mają wysokie temperatury topnienia. Reagując w temperaturach powyżej 1273 K z węglem, krzemem i borem, wanadowce tworzą trudno topliwe węgliki, krzemki i borki, np. NbC , V_2C , Nb_6C_5 , NbSi_2 , Nb_5Si_3 , VB_2 , Ta_5B_6 .

Kationy wanadu V^{2+} i V^{3+} wykazują w roztworach wodnych silne właściwości redukujące, kationy V^{2+} są utleniane przez kationy H_3O^+ (potencjał normalny $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ wynosi $-0,255$ V). Właściwości kwasowe kationów w roztworze wodnym, czyli podatność na hydrolizę, wyrażają ich wykładniki stałych hydrolizy wynoszące dla V^{2+} 6,47, a dla V^{3+} 2,92.