

# وانادیم

## الهه زیبای عنصرها

فاطمه شفاهی

کارشناس ارشد شیمی معدنی و معلم شیمی سمنان

### چکیده

و نمک‌های وانادیم موادی با خاصیت سمی متوسط به شمار می‌روند.

وانادیم به‌عنوان مرکزی فعال در آنزیم برومو پراکسیداز، در برخی جلبک‌ها، وجود دارد. به‌نظر می‌رسد به‌عنوان یک ریزمغذی در پستانداران عمل می‌کند اما نقش دقیق آن هنوز ناشناخته است.

**کلیدواژه‌ها:** وانادیم، حالت اکسایش

### تاریخچه

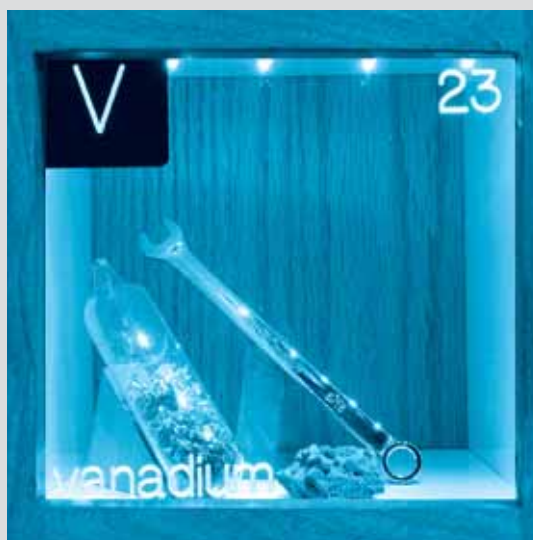
وانادیم در سال ۱۸۰۱ در شهر مکزیکو کشف شد. آندره مانوئل دلریو<sup>۱</sup>، معدن‌شناسی اسپانیایی این عنصر را از یک سنگ معدن سرب استخراج کرد و از آنجا که نمک‌های این عنصر گستره‌ای از رنگ‌ها را به نمایش می‌گذاشت، آن را پانکروم<sup>۲</sup> نامید که در یونانی به معنی «تمام‌رنگی» بود اما بعدها نام آن را به اریترونیم تغییر داد زیرا بیشتر نمک‌های این عنصر در اثر گرما به رنگ سرخ درمی‌آمدند.

در سال ۱۸۳۱، یک شیمی‌دان سوئدی به‌نام سفستروم<sup>۳</sup> موفق به کشف و جداسازی وانادیم در اکسید جدیدی شد که هنگام کار در معدن آهن یافته بود. وی نیز با توجه به رنگ‌های زیبای ترکیب‌های این عنصر نام وانادیم را برای آن برگزید. نام وانادیم برگرفته از واژه یونانی وانادیس، به معنای الهه زیبایی است.

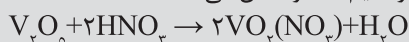
در سال ۱۸۶۷، هنری ای. راسکو<sup>۴</sup>، وانادیم را از کاهش وانادیم (II) کلرید به‌دست آورد؛ اما در دهه دوم قرن بیستم، این فلز به شکل خالص از کاهش وانادیم (V) اکسید با کلسیم تهیه شد.

عنصر شیمیایی وانادیم، فلزی واسطه به رنگ نقره‌ای یا آبی است. این عنصر کمی نرم است و چون در طبیعت به شکل آزاد وجود ندارد از ترکیب‌های آن جداسازی می‌شود؛ از جمله از سربراه کوره ذوب فولاد. این فلز در جریان استخراج اورانیم نیز، به‌عنوان فراورده جانبی به‌دست می‌آید.

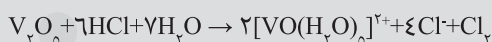
از وانادیم در تولید فولادی ویژه، برای ساخت قطعه‌هایی استفاده می‌شود که سرعت گردش زیاد، ویژگی برجسته آن‌هاست. مهم‌ترین ترکیب صنعتی این فلز، وانادیم پنتوکسید است که به‌عنوان کاتالیزگر در تولید سولفوریک اسید به‌کار می‌رود. اکسید



آمفوتر است و هم یک گونهٔ اکسنده. برخلاف بیشتر اکسیدهای فلزی،  $V_2O_5$  کمی در آب حل می‌شود و محلولی اسیدی تولید می‌کند. همچنین با اسیدهای قوی برای تشکیل نمک‌های شامل دی‌آگزو وانادیم (V) واکنش می‌دهد:

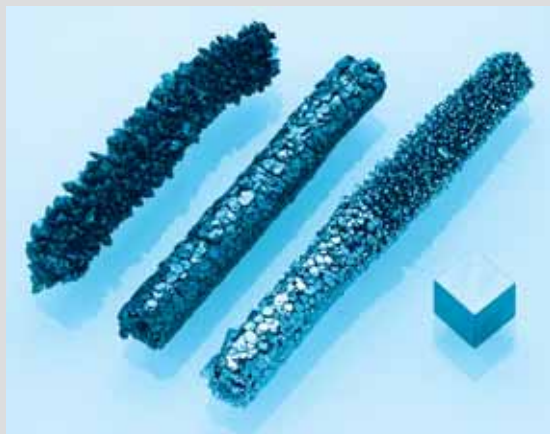


وانادیم پنتوکسید با بازهای قوی نیز واکنش می‌دهد و پلی‌آگزو واناداتها را به‌وجود می‌آورد. اگر محلول سدیم هیدروکسید اضافی مصرف شود یک نمک بی‌رنگ به‌نام سدیم اورتو وانادات به فرمول  $Na_4VO_6$  تشکیل می‌شود. وانادیم پنتوکسید در محیط‌های اسیدی متوسط به وانادیم (IV) کاهش پیدا می‌کند و یون آبی‌رنگ وانادیل  $[VO(H_2O)_5]^{2+}$  را تولید می‌کند [۲]. هیدروکلریک اسید و هیدروبرمیک اسید در برابر این ماده اکسید می‌شوند و هالوژن تولید می‌کنند:



### وانادیم کربید

وانادیم کربید ماده‌ای معدنی با فرمول VC است. این ماده سخت‌ترین کربید فلزی شناخته شده است که از گرم کردن اکسیدهای وانادیم با کربن تا حدود  $1000^\circ C$  به‌دست می‌آید. این ترکیب از نظر ترمودینامیکی پایدار است اما در دمای زیاد به  $V_4C$  تبدیل می‌شود [۳].



### اوکسی‌آنیون‌ها

در محلول آبی، وانادیم (V) طیف وسیعی از اوکسی‌آنیون‌ها را تشکیل می‌دهد.

پس از آن، برای نخستین‌بار در فرانسه از وانادیم در تهیهٔ آلیاژ فولادی برای ساخت خودروی فورد استفاده شد. این آلیاژ در عین سبکی، از استحکام کششی بسیار زیادی برخوردار است.

### ویژگی‌ها

وانادیم فلزی درخشنده به رنگ خاکستری مایل به آبی است که نسبت به فلزهای دیگر محکم‌تر و دارای انعطاف است. این عنصر در برابر خوردگی قلیاها و اسیدهایی همچون سولفوریک اسید و هیدروکلریک اسید پایداری دارد. در دمای حدود  $500^\circ C$  در هوا اکسید می‌شود. هنگامی که فلز خالص در دمای اتاق اکسید می‌شود لایه‌ای از اکسید آن را می‌پوشاند که از اکسایش بیشتر وانادیم جلوگیری می‌کند.

وانادیم طبیعی، دو ایزوتوپ دارد. نوع پایدار آن با جرم اتمی ۵۱، در طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) کاربرد دارد. ایزوتوپ طبیعی دیگر آن پرتوزاست و فراوانی آن به ۲۵ درصد می‌رسد. تاکنون ۲۴ ایزوتوپ مصنوعی از این عنصر شناسایی شده است.

### ترکیب‌ها

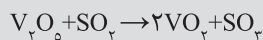
در بررسی شیمی وانادیم، چهار حالت اکسایش، از ۲ تا ۵، برای آن مشاهده می‌شود.

وانادیم در حالت محلول، کمپلکس‌های رنگی با آب تشکیل می‌دهد که به این قرارند:  $[V(H_2O)_6]^{3+}$  به رنگ یاسی،  $[V(H_2O)_5]^{4+}$  به رنگ سبز،  $[V(H_2O)_4]^{5+}$  آبی‌رنگ و  $[V(H_2O)_3]^{6+}$  زردرنگ.

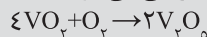
ترکیب‌های وانادیم (III) گونه‌های کاهنده و ترکیب‌های وانادیم (V)، گونه‌های اکسنده هستند. آمونیوم وانادات  $NH_4VO_3$ ، با عنصر روی، کاهش می‌یابد و رنگ‌های متفاوتی از وانادیم با چهار حالت اکسایش ایجاد می‌کند [۱].

### وانادیم پنتوکسید

اقتصادی‌ترین ترکیب وانادیم، دی‌وانادیم پنتوکسید است که به‌عنوان کاتالیزگر برای تهیهٔ سولفوریک اسید در فرایند مجاورت استفاده می‌شود. این ترکیب، گوگرد دی‌اکسید را به گوگرد تری‌اکسید، اکسید می‌کند.



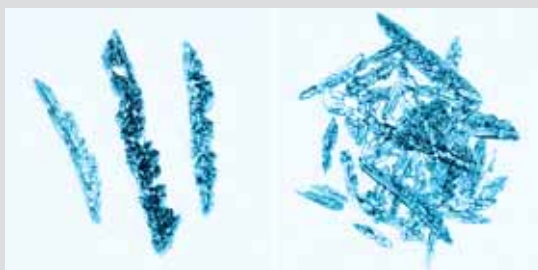
این کاتالیزگر در نتیجهٔ اکسایش در هوا بازیابی می‌شود:



وانادیم پنتوکسید، جامدی نارنجی‌رنگ است. از آنجا که وانادیم در این ترکیب بالاترین عدد اکسایش را دارد، هم یک اکسید

## اقتصادی ترین ترکیب وانادیم، دی وانادیم پنتوکسید است که به عنوان کاتالیزگر برای تهیه سولفوریک اسید در فرایند مجاورت استفاده می شود

وانادیک اسید  $H_3VO_4$ ، فقط در غلظت‌های پایین وجود دارد زیرا پروتون دار شدن گونه‌های چهاروجهی  $[H_4VO_4]^-$ ، گونه‌های هشت‌وجهی  $[VO_4(H_2O)_2]^+$  را تولید می‌کند. وانادیم (V) همچنین کمپلکس‌های پراکسوی متنوعی را تشکیل می‌دهد. مهم‌ترین آن‌ها جایگاه فعال آنزیم‌های برومو پراکسیداز دارای وانادیم است [۱].



وانادیم بلوری از راه آبکافت به دست می‌آید.

### مشق‌های هالید

دوازده هالید دوتایی با فرمول  $VX_n$  شناخته شده‌اند.  $VBr_3$ ،  $VI_3$ ،  $VCl_3$  وجود ندارند یا بسیار ناپایدارند. وانادیم تتراکلرید ( $VCl_4$ ) به عنوان کاتالیزگر زیگلر-ناتا، در صنعت لاستیک، به منظور پلیمر کردن دی‌ان‌ها استفاده می‌شود. این ماده بنا به واکنش زیر به منظور کوپل کردن فنول‌ها نیز استفاده می‌شود [۴].



### کمپلکس‌ها

کمپلکس‌های وانادیم (III)، (II) نسبتاً بی‌اثر و کاهنده‌اند در حالی که کمپلکس‌های وانادیم (V)، (IV) اکسیدکننده هستند. از آنجا که یون وانادیم بزرگ است می‌تواند با بیش از ۶ لیگاند پیوند دهد مانند:  $[V(CN)_6]^{4-}$ .

### ترکیب‌های آلی فلزی

وانادیم کربونیل  $V(CO)_6$ ، یک کربونیل فلزی پارامغناطیس است. کاهش آن منجر به تولید  $V(CO)_6$  می‌شود که هم‌الکترون با  $Cr(CO)_6$  بوده، ممکن است با سدیم در محلول آبی آمونیاکی بیشتر کاهش یابد و  $V(CO)_6^{2-}$  را تولید کند که هم‌الکترون با  $Fe(CO)_5$  است.

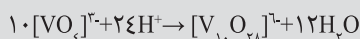
### پیدایش

وانادیم فلزی است که در طبیعت یافت نمی‌شود اما ترکیب‌های

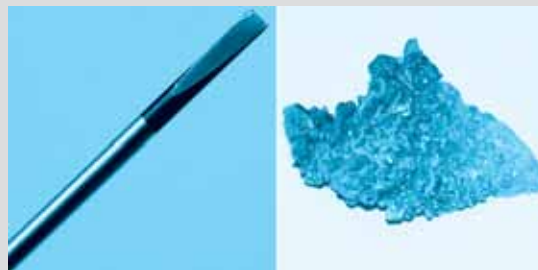


هنگامی که وانادیم در برابر هوا قرار می‌گیرد یک لایه اکسید سخت و محافظت‌کننده، آن را می‌پوشاند. این ویژگی اساس کاربرد وانادیم در ساخت آلیاژهای فولاد است.

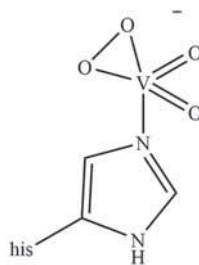
در این زمینه، دست کم ۱۱ گونه، وابسته به pH و غلظت وجود دارد. گونه اصلی، یون اورتو وانادات چهاروجهی  $VO_4^{2-}$  است که در pH ۱۲ تا ۱۴ وجود دارد و از آن در بررسی‌های زیست‌شیمیایی، برای بلورشناسی پروتیین استفاده می‌شود. تتراآیو وانادات  $[VS_4]^{2-}$  شبیه فسفات اورتو وانادات است. در pH پایین‌تر، مونومر  $[HVO_4]^-$  و دایمر  $[V_2O_7]^{4-}$  تشکیل می‌شود. تشکیل یون دی‌وانادات، شبیه تشکیل یون دی‌کرومات است. همان‌طور که pH کاهش می‌یابد پروتون دار شدن بیشتر در پلی‌وانادات رخ می‌دهد. در pH ۶-۸، تشکیل  $[H_2VO_4]^{2-}$  غالب است. در pH ۴-۲، دکا وانادات شکل غالب است و تشکیل آن از اورتو وانادات با این واکنش تراکمی تأمین می‌شود:



در دکا وانادات، هر وانادیم (V) مرکزی، توسط ۶ لیگاند اکسید دربر گرفته می‌شود.



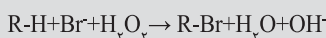
وانادینیت، سنگ معدن سرب‌دار و آلیاژ وانادیم- کروم در ساخت منبع اصلی وانادیم است. آچارهای پیچ‌کش استفاده می‌شود.



## وانادیم در جایگاه فعال آنزیم وانادیم برومو پراکسیداز وجود دارد.

### وانادوآنزیم‌ها

تعدادی از گونه‌های جلبک دریایی، آنزیم وانادیم بروموپراکسیداز تولید می‌کنند. برومو پراکسیداز، حدود ۲-۱ میلیون تن بروموفرم و ۵۶۰۰۰ تن برومو آنان در هر سال تولید می‌کند. ترکیب‌های آلی برم‌دار به‌طور طبیعی توسط این آنزیم به‌وجود می‌آیند. این آنزیم، واکنش تشکیل ترکیب‌های آلی برم‌دار را بنا به این واکنش کاتالیز می‌کند:



### منابع گیاهی

چندین گونه از قارچ‌های چتری از خانواده آمانیتا، بالغ بر ۵۰۰ میلی‌گرم در هر کیلوگرم از وزن خشک خود، وانادیم دارند. وانادیم در میوه این قارچ به‌صورت یک کمپلکس وجود دارد. اهمیت زیست‌شناختی این کمپلکس وانادیم‌دار هنوز ناشناخته است اما عملکرد سمی و عملکرد آنزیم پراکسیداز، برای آن حدس زده می‌شود.



قارچ‌هایی از خانواده آمانیتا

### اثر پستانداران و پرندگان

کمبود وانادیم، رشد حیوانات را کاهش می‌دهد و در تولیدمثل موش و جوجه اختلال ایجاد می‌کند. وانادیل سولفات در بیماران مبتلا به دیابت نوع ۲، قند خون را کنترل می‌کند. مشخص شده است که دکاوانادات‌ها و آگرووانادات‌ها در ایجاد اضطراب، نقش زیست‌شیمیایی دارند.

### هشدارهای ایمنی

تمام ترکیب‌های وانادیم سمی هستند. گزارش شده است که  $VOSO_4$  (شامل وانادیم چهار ظرفیتی)، ۵ برابر سمی‌تر از  $V_2O_5$  (شامل وانادیم سه ظرفیتی) است. مدیریت ایمنی و بهداشت حرفه‌ای، میزان مجاز قرار گرفتن در برابر وانادیم را ۰/۰۵ میلی‌گرم در هر مترمکعب از غبار  $V_2O_5$  برای ۴۰ ساعت، کار هفتگی در نظر گرفته است. مؤسسه ملی ایمنی و بهداشت اعلام کرده است که ۳۵ میلی‌گرم وانادیم در هر مترمکعب، زندگی و سلامت را به خطر می‌اندازد. این مقدار از وانادیم، به احتمال زیاد باعث به‌وجود آمدن مشکلات همیشگی و مرگ حتمی می‌شود.

### \* بی‌نوشت‌ها

1. del Rio, A. M. 2. panchromium 3. Sefestrom 4. Rosco, H. E.

### \* منابع

1. en.wikipedia.org/wiki/Vanadium  
2. en.wikipedia.org/wiki/Vanadium%28V%29-oxide  
3. www.ppm.bc.ca/Cermet\_Carbide\_Nitride\_Powder\_Products.html  
4. M. K. O'Brien, B. Vanasse, "Vanadium(IV) Chloride" in Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, 2004, J. Wiley & Sons, New York.

وانادیم در ۶۵ ماده معدنی مختلف وجود دارد. نمونه‌های مهم اقتصادی آن عبارت‌اند: پاترونیت  $VS_4$ ، وانادینیت  $Pb_3(VO_4)_2Cl$  و کارنوتیت  $K_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$ .

منابع وانادیم، بیشتر در آفریقای جنوبی، شمال غربی چین و شرق روسیه یافت می‌شوند. در سال ۲۰۱۰ این سه کشور بیش از ۹۸ درصد وانادیم (۵۶۰۰۰ تن) را استخراج و تولید کردند. وانادیم همچنین در بوکسیت، ذخایر سوخت‌های فسیلی مانند نفت خام و زغال‌سنگ وجود دارد. غلظت آن در نفت خام تا ۱۲۰۰ ppm گزارش شده است. برآورد شده است که در هر سال ۱۱۰ هزار تن وانادیم بر اثر سوزاندن سوخت‌های فسیلی وارد هوا کره می‌شود.

### تولید

فلز وانادیم بر اثر فرایندی چندمرحله‌ای تولید می‌شود. سنگ معدن آن با NaCl یا سدیم کربنات در دمای  $850^\circ C$  گرم می‌شود تا سدیم متاوانادات،  $NaVO_3$  تولید شود. عصاره آبی این جامد، اسیدی می‌شود و کیک سرخ‌رنگی را تولید می‌کند. این نمک با فلز کلسیم کاهش می‌یابد و وانادیم را تولید می‌کند. سپس وانادیم تولید شده خالص‌سازی می‌شود.

### آلیاژها و دیگر کاربردها

۸۵ درصد وانادیم تولید شده، برای ساخت یک نوع فولاد فرووانادیم استفاده می‌شود. در آغاز قرن بیستم کشف شد فولادی که حاوی مقادیر کمی از وانادیم است، قدرت کششی بالایی دارد. وانادیم، نیتريد و کربیدهای پایداری تشکیل می‌دهد. این ویژگی، قدرت کششی آلیاژ ساخته شده از این فلز را افزایش می‌دهد و آن را برای ساخت دوچرخه، میل‌لنگ، چرخ و چرخ‌دنده‌ها و وسایل جراحی مناسب می‌کند. وانادیم قدرت کششی و پایداری گرمایی تیتانیم را افزایش می‌دهد. مخلوط وانادیم و آلومینیم در تهیه آلیاژهای تیتانیم به‌کار می‌رود. این آلیاژ در موتورهای جت، بدنه هواپیماهای پرسرعت و ایمپلنت‌های دندان‌دانی استفاده می‌شود. یکی از آلیاژهای رایج تیتانیم، آلیاژ تیتانیم با ۶ درصد آلومینیم و ۴ درصد وانادیم است.

### نقش زیست‌شناختی

وانادیم نقش بسیار محدودی در فرایندهای زیستی دارد اما در محیط‌های دریایی، با اهمیت بیشتری ظاهر می‌شود. وانادیم، در جایگاه فعال آنزیم وانادیم بروموپراکسیداز، در جلبک‌ها وجود دارد که ترکیب‌های آلی برم‌دار را تولید می‌کند.