

Химия редких элементов

Редкие элементы V гр.

V, Nb, Ta

ВАНАДИЙ – история открытия

- **1801 г.** – мексиканский минеролог **А.М. дель Рио** – впервые обнаружил в мексиканской бурой свинцовой руде, назвал «**эритроний**» (греч. erythros – красный). *Усомнился в своих выводах и решил, что имеет дело с недавно открытым хромом, поэт. не обнародовал своей находки.*
- **1830 г.** – шведский химик **Н.Г. Сефстрем** обнаружил новый эл-т в железной руде из Таберга (Швеция), назвал «**Ванадий**» (в честь древнескандинавской богини красоты Ванадис). Выделил из шлака тв. и жаростойкие соедин-я – **карбиды ванадия** (порошки черного цвета).

Чуть раньше Г. Сефстрема к открытию этого эл-та подошел Ф. Велер. Он исследовал привезенные из Мексики руды (с кот-ми имел дело и Дель Рио) и обнаружил в них нечто необычное, но болезнь помешала ему продолжить работу. Когда Велер возобновил работу и определил, что имеет дело с новым элементом, было уже поздно – Г. Сефстрем к этому времени опубликовал известие о своем открытии. Т. о., честь открытия ванадия осталась за Сефстремом.)

- **1869 г.** – **Г. Роско** получил порошкообразный мет. ванадий восстановлением VCl_2 водородом.
- **1927 г.** – впервые получен чистый мет. ванадий.
- **В промышл. масштабе** ванадий добывается с начала 20 века.

Ванадий в природе

- **Содержание** в земной коре составляет $-1,5 \cdot 10^{-2} \%$ масс.
в воде океанов $-3 \cdot 10^{-7} \%$.
- Довольно *распространенный, но рассеянный* в породах и минералах элемент, по содержанию близок Zn и Ni
- В свободном виде не встречается
- **Известно > 65 минералов** ванадия:
 - патронит – $V(S_2)_2$,
 - ванадинит – $Pb_5(VO_4)_3Cl$,
 - тюямунит – $Ca[UO_2] [V_2O_8]_x \cdot 8H_2O$,
 - карнотит – $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$ и др.

- ***Важный промысл. источник*** ванадия:
 - титаномагнетитовые железные руды (до 1 % V),
 - осадочные железные руды (ванадия до 0,1 %),
 - окисленные медно-свинцово-цинковые руды.
- Извлекают как ***побочный продукт***
 - из шлаков доменного производства,
 - при переработке уранового сырья,
 - фосфоритов, бокситов
 - разл. органич. отложений (асфальтиты, горючие сланцы).
- ***Добыча руд и произв-во*** ванадийсодержащих ***концентратов*** – в ЮАР, США, Финляндии, Норвегии, России, Намибии и в некот. др. странах.
- ***В России месторождения ванадия разраб-ся*** в Красноярском крае, Оренбургской области; в горе Качканар на Урале заключено 8 млрд. т железной руды, содержащей ванадий.

Изотопный состав ванадия

- *Природные изотопы:*

- V^{51} (99,75 %),

- V^{50} (0,25 %), $T_{1/2}=10^{14}$ лет

*Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов природной смеси изотопов сост. **4,98** барн.*

Физиологическое действие ванадия

СОЕДИНЕНИЯ ВАНАДИЯ ЯДОВИТЫ!

- *При попадании в организм* они м. поражать
 - органы дыхания,
 - пищеварения
 - кровообращения,
 - нервную систему,
 - вызывать аллергические реакции.
- *При хронической интоксикации* люди часто болеют гриппом, пневмонией, гастритом.
- *ПДК оксида ванадия*
 - в воздухе сост. 0,1 мг/м³,
 - в сточной воде – 0,1 мг/л.

НИОБИЙ – история открытия

Элемент был открыт дважды.

- Первый раз – в **1801** г. англ. ученый **Ч. Хатчет** из минерала колумбита, привезенного в Британский музей из Америки, **выделил оксид** неизвестного прежде элемента. Новый элемент Хатчет назвал **«колумбием»**, отмечая его заокеанское происхождение.
- В **1802** г. шведский химик **А. Экеберг** выделил из колумбита **оксид** еще одного нового элемента, названного **танталом**. Сходство соединений колумбия и тантала было так велико, что в теч-е 40 лет больш-во химиков считало: тантал и колумбий – один и тот же элемент.

- В **1844** г. нем. химик **Г. Розе** в образцах колумбита, найденных в Баварии, **обнаружил оксиды двух металлов**. Один из них был оксидом известного уже тантала. Оксиды были похожи, и, подчеркивая их сходство, Розе назвал эл-т, образующий второй окисел, «**ниобий**» (по имени Ниобы, дочери мифологического мученика Тантала). *Розе, как и Хатчет, не сумел получить этот элемент в свободном состоянии.*
- **1866** г. швед. ученый **Бломстранд** – впервые получил **металлич. ниобий** восстановлением хлорида ниобия водородом.

В конце 19 в. были найдены еще два способа получения этого элемента: сначала Муассан получил его в электропечи, восстанавливая оксид ниобия углеродом, а затем Гольдшмидт сумел восстановить оксид алюминием.

- **1907** г. – **Болтон** впервые получил **мет. ниобий в чистом виде** (восстановление фторониобата калия натрием)
- **1929** г. – **Балке** – первые **образцы прутков и листов** из ниобия (порошковая металлургия)
- Выпуск **в промышл. масштабах** – в конце 30-х годов 20 в.

- Элемент № 41 долгое время в разных странах продолжали по-разному: в Англии и США – колумбием, в ост. странах – ниобием.
- В *1950 г. решением ИЮПАК* (Международного союза чистой и прикладной химии) было решено повсеместно узаконить название элемента «**ниобий**», за осн. минералом ниобия закрепилось наименование «колумбит» ($(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6$).

Ниобий в природе

- **Содержание** в земной коре составляет $2 \cdot 10^{-3}$ % масс.
в воде океанов $3 \cdot 10^{-7}$ %.
- В свободном виде не встречается
- Присутствует в минералах и в рассеянном виде
- **Совместное присутствие** с Ta, замещает Ti в его мин-лах
- **23 собств-х и ~130 мин-лов с повышенным содерж. V**
- **Промышленные минералы:**
 - пирохлор $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{TR}, \text{U})_2(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})$
 - колумбит-танталит $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$
 - лопарит $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ce})(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$
 - танталониобаты (россыпи)

Изотопный состав ниобия

- *Природные изотопы:*

- Nb^{93} (100%) ,

Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов природным изотопом сост. 1,15 барн.

Физиологическое действие ниобия

- *Металлич. пыль* ниобия огнеопасна и раздражает глаза и кожу.
- *Некот. соединения* ниобия очень **токсичны**.
- *При попадании в организм* вызывает раздражение внутренних органов и последующий паралич конечностей.
- ***ПДК ниобия в воде*** 0,01 мг/л.

ТАНТАЛ – история открытия

- **1802 г.** – швед. Химик **А. Г. Экебергом**, назвал «**тантал**» – из-за трудностей при р-рении оксида (*по имени героя древнегреч. мифологии Тантала, осужденного на вечную жажду*).

По физ.-хим. св-вам тантал очень близок к ниобию, поэт. долгое время их принимали за один и тот же элемент.

- **Муассан** – впервые получил мет. тантал (порошок) восстановлением Ta_2O_5 углеродом в электрич. печи (порошок Ta содержал 0,5% C).
- **1903 г.** – нем. химик фон **Болтон** – чистый комп. пластичный мет. Ta
- ***В промышленном масштабе*** начали производить в 1922 г. (США) – штабик мет. Ta величиной менее спичечной головки.

Тантал в природе

- *Содержание* в земной коре составляет $-2,5 \cdot 10^{-4}$ % масс.
- В свободном виде не встречается
- Редкий. Типично рассеянный.
- Прис-ет в минералах и в рассеянном виде (изоморфное замещение).
- *Совместное присутствие* с Nb.
- *~60 мин-лов, содержащих Ta и ~ 20 собств-х :*
 - колумбит-танталит $(\text{Fe, Mn})(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6$
 - лопарит $(\text{Na, Ca, Ce})(\text{Ti, Nb})\text{O}_3$
 - манганотанталит $(\text{MnTa}_2\text{O}_6)$
 - воджинит $(\text{Mn (Sn, Ta, Ti, Fe)})(\text{Ta, Nb})_2\text{O}_8$

- *Самые крупные месторождения* танталовых руд находятся во Франции, Египте, Таиланде, Китае.
- *Месторождения* танталовых руд *имеются также* в Мозамбике, Австралии, Канаде, Бразилии, СНГ и др.
- *Крупнейшее мировое месторождение* танталовых руд Гринбушес – в Австралии.

Изотопный состав тантала

- ***Природные изотопы:***
 - стаб. Ta¹⁸¹ (99,988 %)
 - слабо р/а Ta¹⁸⁰ (0,012 %; T_{1/2} = 10¹⁵ лет)
- Из искусственно полученных
 - р/а Ta¹⁸² (T_{1/2} = 115,1 сут.) использ. как р/а индикатор.
- *Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов природной смеси изотопов сост. 5,1 барн.*

Применение ванадия

- Осн. потребитель (~ 90 %) – **черная металлургия** (нерж. стали и сплавы) – в виде феррованадия. Один из активных раскислителей и наиб. эффективный легирующий элемент: способствует ↑ прочности, вязкости, сопротивлению усталости и износоустойчивости сталей.
- **Конструкционный мат-л для ЯР** (благоприятные ядерные св-ва в сочет. с высокой темп. плавления, пластичностью и коррозионной уст. при высокой темп-ре).
- **Пентаоксид ванадия:**
 - **анод** в мощных литиевых **батареях и аккумуляторах**,
 - **катализатор** при крупнотоннажном произв. H_2SO_4 ($\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$)
- Соединения ванадия прим-ся сельском хозяйстве, медицине, текстильной, лакокрасочной, резиновой, керамической промышленности.

Применение ниобия

- *Применение и производство Nb обусловлено сочетанием его св-в:*
 - тугоплавкость,
 - малое сечение захвата тепл. нейтронов,
 - способность образ. жаропрочные, сверхпроводящие и др. сплавы,
 - высокая коррозионная стойкость,
 - геттерные свойства,
 - низкая работа выхода электронов,
 - хорошие обрабатываемость давлением на холоду и свариваемость.
- *Осн. области применения ниобия:*
 - ракетостроение, авиационная и космическая техника,
 - радиотехника, электроника,
 - химическое аппаратостроение,
 - атомная энергетика.

- Из чист. Nb или его сплавов изгот. детали летательных аппаратов; оболочки для урановых и плутониевых тепловыделяющих элементов; контейнеры и трубы для жидких металлов; детали электрических конденсаторов; "горячую" арматуру электронных (для радарных установок) и мощных генераторных ламп (аноды, катоды, сетки и др.); коррозионно-устойчивую аппаратуру в химической промышленности.
- Ниобием легируют цветные и др. мет., в т. ч. уран.
- Применяют в криотронах – сверхпроводящих элементах вычислительных машин. Исп-ся в ускоряющих структурах БАК.
- Станнид Nb_3Sn и сплавы Nb с Ti и Zr – для изгот. сверхпроводящих соленоидов.
- Nb и сплавы с Ta во многих случаях заменяют Ta → большой экономич. эффект (Nb дешевле и почти вдвое легче, чем Ta).

- *Феррониобий* вводят в нерж. хромоникелевые стали для предотвращения их межкристаллитной коррозии и разрушения, в стали др. типов для улучшения их св-в.
- *В медицине* (высокая коррозионная стойкость): ниобиевые нити не вызывают раздражения живой ткани и хорошо срачиваются с ней; в восстановит. хирургии успешно – нити для сшивания порванных сухожилий, кровеносных сосудов и даже нервов.
- Nb_2O_5 – как катализатор в химич. промышленности; в производстве огнеупоров, керметов, специальных стекол.
- Нашли применение нитрид, карбид ниобия, ниобаты.

Применение тантала

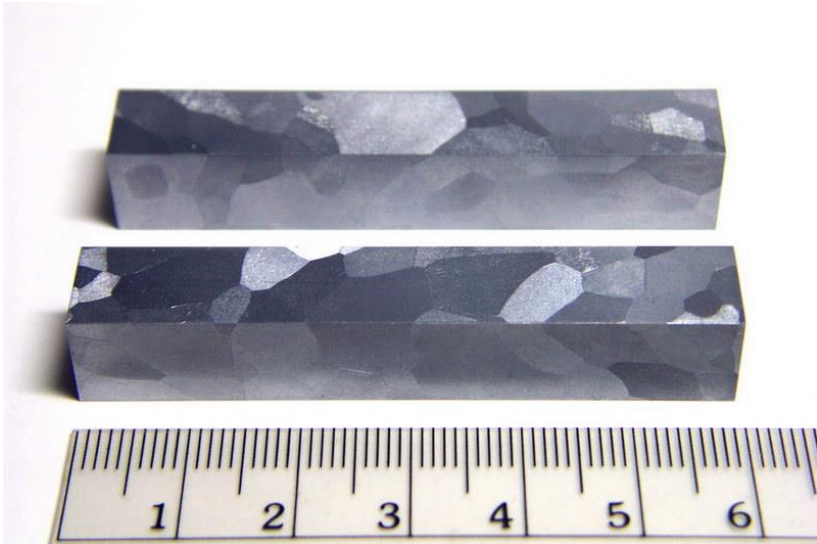
- Использование тантала основано на
 - хорошей пластичности и прочности,
 - способности деталей свариваться м-ду собой,
 - тугоплавкости и высокой коррозионной уст-ти при умеренных темп-рах,
 - геттерных св-вах при высоких темп-рах,
 - высоком коэф-те теплопередачи,
 - особых диэлектрических характеристик анодной оксидной пленки,
 - способности не взаимодей-ть с живой тканью организма (живая ткань не отторгает Ta).
- Тантал применяется во многих сплавах, действуя также, как и ниобий.

- **Наиб. важные обл. применения** тантала – электронная техника и химическое машиностроение.
- Для изгот. **электролитич. конденсаторов** вместо алюминиевых (малогабаритные танталовые конденсаторы широко прим-ся в схемах с п/пров. приборами).
- Для изгот. анодов мощных генераторных ламп.
- **Конструкционный мат-л:** теплообменники, нагреватели, конденсаторы, трубопроводы широко прим. при производстве HCl, H₂SO₄, HNO₃ и др. кислот.
- На предприятиях атом. пром.
- **Лабораторная посуда**
- **Фильтры** в произв-ве искусственных волокон.
- **В восстановит. хирургии** листы, фольгу, проволоку из Ta прим. для скрепления костей, нервов, наложения швов, возмещения мышц и пр.

Ванадий

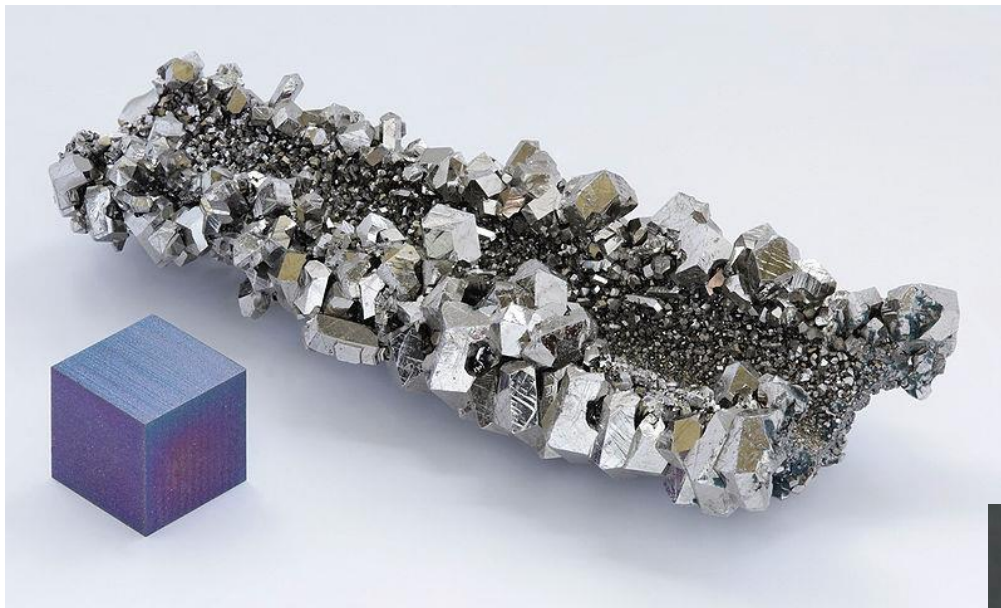


Феррованадий

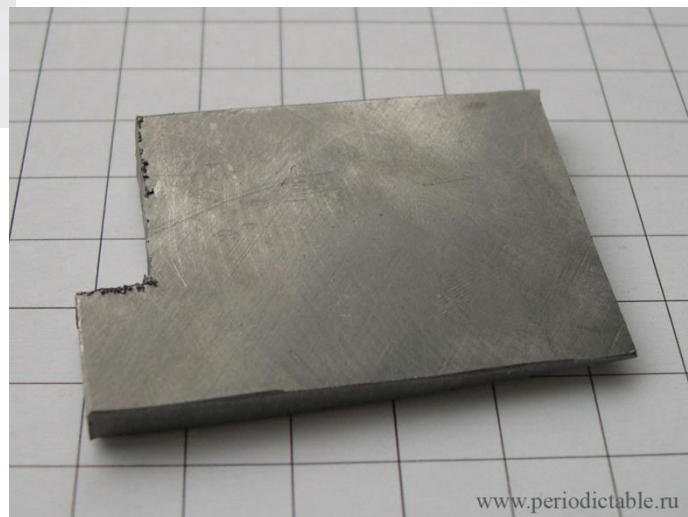


Бруски ванадия 99,95 % чистоты, получ. переплавкой в электронном пучке. Поверхность брусков протравлена для проявления структуры.

Ниобий



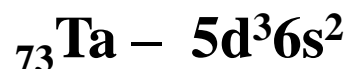
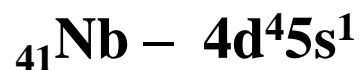
Тантал



Общая характеристика ванадия, ниобия, тантала

- Эл-ты побочной подгр. V группы ПТЭ Д.И. Менделеева; d-элементы.

- *Электронные формулы:* ${}_{23}\text{V} - 3d^34s^2$



- *Nb и Ta химически очень сходны* (не так близко, как Zr и Hf).
- *Характерная степень окисления +5.*

При образовании таких соед. их атомы отдают свои s- и d-электроны и получается уст. электронная конфигурация благородного газа.

Свойства V, Nb, Ta

Свойства	V	Nb	Ta
1. Атомный номер Z	23	41	73
2. Атомная масса	50,94	90,91	180,95
3. Атомный объем, см ³ /г-атом	9,1	7,32	10,9
4. Распр-сть в земной коре, % масс.	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
5. Плотность, г/см ³	6,11	8,57	16,50
6. Температура плавления, °С	1920	2469	2997
7. Температура кипения, °С	4840	4840	5920
8. Атомный радиус, Å	1,31	1,47	1,46
9. Ионный радиус, Å:			
Me ²⁺	0,79	–	–
Me ³⁺	0,64	0,72	0,72
Me ⁴⁺	0,58	0,68	0,68
Me ⁵⁺	0,54	0,64	0,64
10. Энергия ионизации, эВ:			
Me ⁰ →Me ⁺ + e	6,74	6,88	7,88
Me ⁺ →Me ²⁺ + e	15,13	13,48	12,70
Me ²⁺ →Me ³⁺ + e	30,31	24,70	22,27
Me ³⁺ →Me ⁴⁺ + e	48,35	37,70	33,08
Me ⁴⁺ →Me ⁵⁺ + e	68,71	51,90	44,80
Σ	169,23	134,66	120,73
11. Электродный потенциал E ²⁹⁸ , В	V ²⁺ /V ⁰ = –1,5	Nb ³⁺ /Nb ⁰ = –1,10	Ta ⁵⁺ /Ta ⁰ = –1,126
12. Сечение захвата тепл. нейтронов, бн	4,98	1,15	5,1

- **Высшие оксиды** – преимущ. кислотный характер, от V к Ta ↓.
- **Способность** соответствующих соед. к гидролизу от V к Ta ↓.
- Известны соед. со **степ. окисления** +2, +3, +4, их **уст-сть от V к Ta** сильно ↓.
- В степенях окисл. +5 и +4 **не образ. простых катионов** Me^{5+} , Me^{4+} .
- Для ванадия характерно оч. большое разнообразие соед.
- **Ионы V(II)** малоуст. в р-рах, восст-ют даже ионы водорода.
- **Соед. V(III)** тоже сильные восстановители.
- **Соед. V(V)** – сильные окислители только в кислых р-рах; в щелочных р-рах они уст-вы.

Цвет растворов ванадия



+2 (фиолетовый)

+3 (зеленый)

+4 (голубой)

+5 (желтый или б/цв)

- **КЧ** ванадия во всех степенях окисл-я, как правило, 6.
- В V(IV) и V(V) образует также соединения с КЧ 4 (напр., в мета-, ди- и ортованадатах), 5 и 8.
- Для *Nb* и *Ta* **низшие степ. окисления** неуст-вы + пентаоксиды нераств-мы \Rightarrow **химия водных р-ров относит. бедна.**
- Для *Nb* и *Ta* – **близость св-в** и **подобие кристаллич. структур** однотипных соедин.
- **Однако**
 - соедин. *Ta* в большей мере обладают основными св-вами (соедин. *Nb* легче гидролизуются),
 - КС тантала с органич. лигандами устойчивее одноименных соедин. ниобия и т.д.

Физические свойства ванадия, ниобия, тантала

- V, Nb и Ta – тяжелые тугоплавкие металлы.
- В чистом сост. пластичны, легко поддаются механич. обработке (штампуются, раскатываются в проволоку и тончайшие листы)
- Обладают высокими механич. св-вами
- Легко свариваются
- При загрязнении кислородом, азотом, водородом, углеродом и т.д. становятся твердыми и хрупкими.
- Крист-ся в ОЦК (объемно-центрированной кубич. решетке)
- Парамагнитны.

Химические свойства ванадия, ниобия, тантала

- *При низких темп-рах*, особ. в компактном сост. – большая химич. стойкость (особ. Nb и Ta).
- *Окисление на воздухе:*
 - V нач. при $t > 300$ °C
 - V при 600–700 °C окисл-ся оч. быстро $\rightarrow V_2O_5$ (относит. легкоплавкий, 660°C)
 - **Nb и Ta при 300–450 °C** \rightarrow плотные оксидные пленки
 - Nb при $t > 1500$ °C Ta при $t > 1700$ °C – скорость окисления \uparrow (испарение оксидов с пов-ти мет.)
 - при $t = 600$ °C Nb и Ta взаимодей. с парами воды \rightarrow оксиды и выделение водорода.

- При нагрев., особ. в тонкодисперсном сост., Me энергично взаимодействуют с кислородом, хлором, серой. Химич. активность от V к Ta ↓.
- ***Ванадий реагирует с кислотами:***
 - HF и HNO₃,
 - смесью HNO₃ и HCl (с HCl почти не реагирует)
 - при нагр. – с конц. H₂SO₄.
- ***Ванадий разрушается расплавами щелочей*** в прис-вии O₂ воздуха → ванадаты.
- ***Ванадий, особ. дисперсный, при ↑t:***
 - поглощает водород, азот,
 - реагирует с аммиаком → нитриды,
 - взаимодействует с углеродом и углеродсодержащими газами → карбид
 - реагирует с галогенами.

- **Распл-ный ванадий** очень реакционноспособен. Сравнит. уст-вы к нему тигли из BeO, ThO₂, CeS.
- **С водородом:**
 - V, Nb и Ta – тв. растворы,
 - Nb и Ta – оч. хрупкие гидриды (*исп-ся для перевода комп. Мет. в порошки: гидрирование, измельчение, дегидрирование термическим разложением соединений при 800 °С в высоком вакууме*).
- **Nb и Ta с фтором** реаг. при комнатной температуре, с др. галогенами – при $t > 200$ °С.

- Nb стоек во многих к-тах и р-рах солей. *На Nb не действуют:*
 - царская водка, HCl и H₂SO₄ при 20 °С,
 - HNO₃, H₃PO₄, HClO₄,
 - р-р NH₃ и
 - многие др. органич. и неорганич. в-ва.
- *Ниобий растворяют:*
 - плавиковая кислота,
 - смесь HF с HNO₃
 - щелочи.

- ***Тантал чрезвычайно уст-в*** к действию
 - HNO_3 , HNO_2 , HCl , H_2SO_4 , HClO_4
 - царской водке
 - органических кислот,
 - пероксиду водорода,
 - хромовой смеси,
 - р-ров солей Al , NH_4^+ , Fe , Ca , Mg и пр.

(самозалечивающаяся пленка Ta_2O_5 .)

- ***Разрушают тантал*** (реагенты, кот. реагируют с Ta_2O_5 или проникают через нее):
 - F_2 , HF ,
 - кислые растворы, содержащие F' , $\text{HF}+\text{HNO}_3$, SO_3 ,
 - р-ры и расплавы щелочей.

- *В конц. р-рах щелочей Nb и Ta охрупчиваются (насыще-е водородом, исп-ся в технологии для перевода металлов в порошки.)*
- *V, Nb и Ta уст-вы к расплавам легкоплавких мет.–теплоносителей в энергетич. установках.*
- *Получают V, Nb и Ta металлотермическим (или карботермическим) путем – восстановлением оксидов или галогенидов.*

Высокая темп. плавления, коррозионная стойкость в агрессивной среде, способность упрочняться за счет образования тв. р-ров и соединений делают V, Nb и Ta ценной основой для создания высокопрочных, жаропрочных, коррозионностойких сплавов.

Соединения ванадия с кислородом

Оксиды ванадия

Оксиды: VO , V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 и
нестехиометрические оксиды: V_3O_5 , V_6O_{13} , V_3O_7 .

Свойство	VO	V_2O_3	VO_2	V_2O_5
Область гомогенности	0,85–1,24	1,44–1,65	1,995–2,02	2,48–2,50
Кристаллич. решетка	кубич.	гексагон.	монокл.	ромбич.
Цвет	серый	черный	черно-синий	красный
Плотность, г/см ³	5,76	4,87	4,34	3,36
Температура плавления, °С	1790	1957	1542	660
$-\Delta H_{298}^0$ ккал/моль	103	291	170	372

- С ↑ степени окисления ванадия *основные св-ва оксидов* ↓, а кислотные – усиливаются.
- Соответственно ↓ *устойчивость р-ров* аналогичных солей к гидролизу.
- *Низшие оксиды* (обладают широкими областями гомогенности) имеют *характер фаз внедрения* и обладают металлич. проводимостью.

Монооксид ванадия

VO – св.-серые кристаллы с мет. блеском

- Не р-рим в воде
- С разбавл. к-тами дает бл.-голубые или фиолет. р-ры.
- Сильный восстановитель.

Получают в вакууме при высоких температурах восстановлением V_2O_3 ванадием или восстановлением $VOCl_3$ водородом.

Полуторный оксид ванадия

V_2O_3 – блестящие черные кристаллы.

В к-тах, кроме кипящей HNO_3 , р-рим слабо.

Диоксид ванадия

VO_2 (иногда V_2O_4) – сине-голубые крист.

- Гигроскопичен
- На воздухе медл. окисляется
- В кислых растворах образует иона ванадила VO^{2+} , его р-ры имеют св.-синюю окраску.
- *При р-рении в щелочах образует ванадиты $R_2O \cdot xVO_2$.*

М. б. получен:

- окислением V_2O_3 на воздухе,
- восстановлением V_2O_5 .

Пентаоксид диванадия

V_2O_5 – красные или кр.-желтые крист. – конечный продукт окисления мет. ванадия

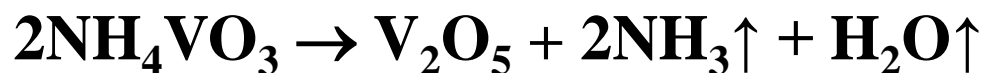
- t плавл. 660°C
- при t >700°C заметно испаряется с одновр. частичной диссоциацией:



- при t = 1125 °C $V_2O_5 \rightarrow VO_2$ полностью.
- *р-римость в воде* незначит. (~0,4 г/л)
- легко образует *коллоидные р-ры*
- *водный р-р* желт. цвета + имеет кислую реакцию.

- *Р-римость в к-тах* лучше, чем в воде → *сложные комплексные кислоты.*
- *В щелочах* р-ряется легко → *ванадаты.*

Получение: чистый V_2O_5 м. получить прокаливанием метаванадата аммония при $t < 660^\circ C$ с последующ. выдержкой оксида в струе кислорода при $400-500^\circ C$:



Применение ОВ:

- технический плавн. V_2O_5 – для произв-ва феррованадия FeV,
- чистый V_2O_5 – катализатор при произв-ве H_2SO_4 контактным способом и при органич. синтезе,
- ОВ – в стекольном пр-ве (стекла, окрашенные ОВ, адсорбируют УФ-лучи),
- ОВ – компоненты глазурей для покрытия фарфора и гончарных изделий.

! На живые организмы V_2O_5 действует как сильный яд.

Ванадаты

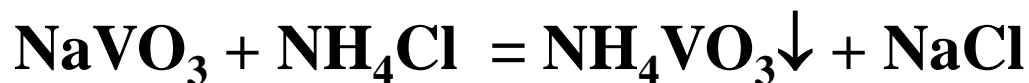
- Ванадаты – соли ванадиевых к-т, производных V_2O_5 .
В св. виде ванадиевые к-ты не выделены.
- **Состав осажденных ванадатов зависит от:**
 - рН среды,
 - концентрации исх. р-ров
 - времени, в теч-е кот. они находились в контакте с маточным р-ром.
- $xMe_2O:yV_2O_5$ (x:y=4:1....1:4), напр.:
 - *ортованадаты* $3Na_2O \cdot V_2O_5$ (Na_3VO_4) – при рН=11,8–12,2;
 - *пированадаты* $2Na_2O \cdot V_2O_5$ ($Na_4V_2O_7$) – при рН=10–11,8;
 - *метаванадаты* $Na_2O \cdot V_2O_5$ ($NaVO_3$) – при рН=7,5–10;
 - *из сл-кисл. р-ров* выделен ряд ванадатов с соотношением $Na_2O:V_2O_5 < 1$.

- ***Причины разнообразия ванадатов:***
 - исключит. чувствительность ванадат-ионов к характеру среды,
 - легкий переход одного вида ванадат-иона в другой.
- ***Желтый цвет р-ров метаванадатов обусловлен наличием ассоциированных ионов.***
- ***При ↓ рН р-ров обычно ↑ сложность поливанадатов; в конечном итоге из р-ров ↓ V₂O₅.***

- *Метаванадаты* – наиб. уст. и практич. важны.
- *Метаванадаты щел. мет. и Mg* – хорошо р-римы в воде и уст-вы. Они *м. б. получены*
 - осаждением из р-ров или
 - сплавлением V_2O_5 с оксидами.

Часто V ↓ из р-ров в виде труднор-римых метаванадатов Ca, Fe, Pb.

- $Ca(VO_3)_2$ – наиб. богатое ванадием соединение – стремятся выделить в производстве. (*Исп-ся для выплавки феррованадия.*)
- NH_4VO_3 ↓ из р-ров ванадата натрия и хлорида аммония в прис-вии гидроксида аммония:



Служит исх. в-вом для получ. др. соедин. ванадия и V_2O_5 .

Галогениды ванадия

- *Галогениды и оксогалогениды*, в кот. V в ст. окисл. +2, +3, +4 и +5.
- *Пентагалогенид* ванадий – только со фтором (VF_5)
- *С др. Hal* – ди-, три- и тетрагалогениды (кроме иодида): VHal_2 , VHal_3 , VHal_4 .
- Высшие ГВ летучи, легко гидролизуются водой.
- Низшие ГВ тугоплавки, малолетучи, уст-вы по отнош. к воде.

Свойства галогенидов ванадия

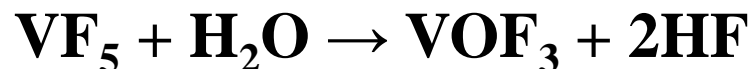
Галогенид	Цвет	Плотность, г/см ³	Темп-ра плавления, °С	Темп-ра кипения, °С	$-\Delta H_{298}^0$ ккал/моль
VF ₃	зеленый	3,36	1127	1427	—
VF ₄	желто-бурый	2,97	325 (разл.)	—	337
VF ₅	бесцветн.	2,18	19,5	48,3	342
VCl ₂	зеленый	3,23	1350 (разл.)	1000 (возг.)	110
VCl ₃	розовый	3,00	−20,5	425 (возг.)	139
VCl ₄	коричнево- красный	1,82	−20 (−26)	152	136
VBr ₃	черно-зел.	4,00	180 (разл.)	—	106,5
VI ₂	розовый	5,44	—	927	61
VI ₃	темно-коричн.	5,20	—	—	67

Пентафторид ванадия

VF_5 – б/цв. тв. (t пл. 19,5 °C)

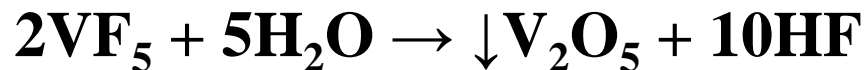
- *р-ряется* в воде, спирте, ацетоне

- «ДЫМИТ» *на возд.:*



- разъедает стекло

- *гидролизуется водой:*



- при 0 °C в конц. плавиковой к-те \rightarrow $\text{H}[\text{V}(\text{OH})_2\text{F}_4]$

- со щелочами:



- с фторидами некот. мет. образует КС (TlVF_6 , KVF_6).

Получают VF_5 :

- действием F_2 на мет. V при $300\text{ }^\circ\text{C}$,
- разложение (диспропорционирование) VF_4 при $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Тетрафторид ванадия

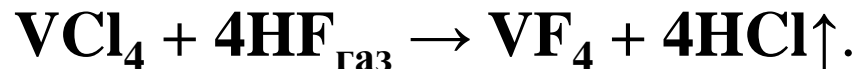
VF_4 – ж-бурые крист.

- оч. г/г, легко *гидролизуется*:



- *диспропорционирует* в атм. азота при 325°C на $\text{VF}_3 + \text{VF}_5$

Получают VF_4 при нагревании:



VOF_2 с фторидами ряда мет. дает двойные соли, в осн. $\text{M}_2[\text{VOF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$.

Трифторид ванадия

VF_3 – зел. или зел.-желт. порошок

- в воде и орг. р-рителях – мало р-рим
- изв. кристаллогидрат $\text{VF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Получают:

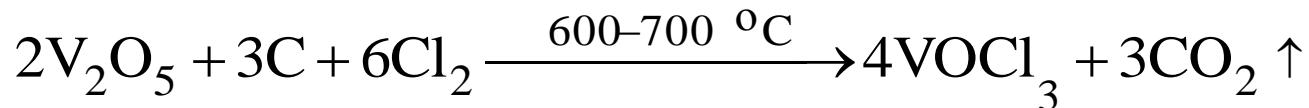
- действием HF газ. на VCl_2 или VCl_3 ,
- нагреванием VCl_3 в атм. HF.

Оксохлорид ванадия (V)

VOCl_3 – прозр. подвижная жидкость желт. цв.,

- $t_{\text{кип}}=127\text{ }^\circ\text{C}$.
- уст. *в сухом воздухе*,
- *с кислородом* не взаимодей. до $400\text{ }^\circ\text{C}$,
- *во влажном возд.* гидролизуется
- *в воде* р-рется с частичным гидролизом,
- *в водных р-рах* $\text{V(V)} \rightarrow \text{V(IV)}$
- р-рент хлор
- *с хлоридами ЩМ и аммония* образ.
тетрахлороксованадаты (IV) M_2VOCl_4 с ↑ хлора.

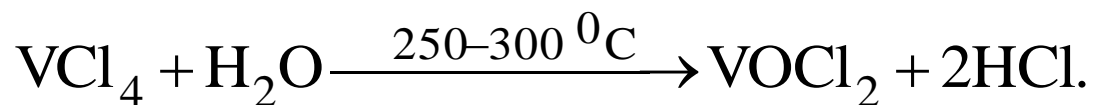
Получают из кислородсодержащих соед. ванадия хлорированием в прис-вии восстановителя (угля или кокса):



Тетрахлорид ванадия

VCl_4 – кр.-корич. вязкая маслянистая ж.

- *на возд.* ДЫМИТ,
- *в воде и во влажном возд.* гидролизуется



- *в горячей воде* (100°C) \rightarrow *синие р-ры:* $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_5\text{O}]^{2+}$
- р-ряется во мн. орг. р-рителях
- разл-ся *под действием света* и в прис. примесей
- *при 150-170°C* разл-ся $\rightarrow \text{VCl}_3 + \text{Cl}_2$
- Водородом (H^0 , H_2) или V мет. восст-ся до VCl_2 , VCl_3

- *С конц. соляной к-той* → гексахлорванадиевая к-та $\text{H}_2[\text{VCl}_6]$
- *С конц. HNO_3*



- *Со щелочами:*



- Пары VCl_4 с хлоридами *ЩМ* (кроме Li и Na) →
→ *хлорованадаты (IV)*.

Получают:

- хлорирование феррованадия или ОВ в прис. восст-ля,
- действие хлора на мет. V

Трихлорид ванадия

VCl_3 – блестящ. кр-роз. пластинки

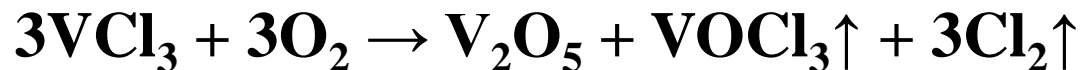
- гигроскопичен (г/г), расплывается на возд.
- плохо р-ряется в воде → р-р зеленого цвета, из кот. ↓ кристаллогидрат $\text{VCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

При обезвоживании кристаллогидрата – интенс. гидролиз.

- *При нагрев. в инертной атмосфере* диспропорционирует:



- *На возд. при $t > 250^\circ\text{C}$:*



- *С конц. серной и азотной к-тами:*



- С р-рами щелочей:



- При сплавлении с хлоридами ЩМ:



Получают:

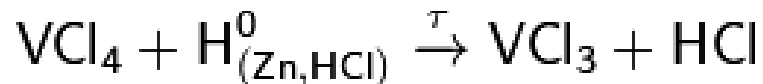
- электролиз суспензии V_2O_5 в разб. HCl



- термич. разложением (диссоциацией) VCl_4 (150-170°C):



- восст-е VCl_4 атомарным водородом



- восст-е VCl_4 мет. ванадием.

Применение: для получения мет. ванадия



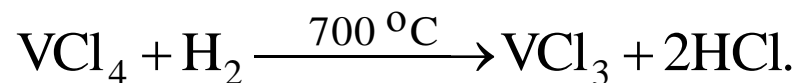
Дихлорид ванадия

VCl_2 – зел. крист.

- г/г (расплывается на возд.)
- р-ряется в воде, спирте
- оч. сильный восстановитель
- окисляется на возд.

Получают:

- восстановлением тетрахлорида



- действием HCl газ. на мет. V (t)

Бромиды и оксобромиды ванадия

VBr₂, VBr₃, VOBr, VOBr₃ – по св-вам напоминают аналогичные по составу хлориды, но менее уст-вы.

Иодиды ванадия

VI₂, VI₃ – крист. в-ва, м. б. получены синтезом из элементов.

- р-римы в воде
- из р-ров крист-ся в виде гексагидратов
- при нагр. на возд. окисляются с выделением иода.
- **VI₃** при нагр. в вакууме > 400 °С диссоциирует на VI₂ и I₂.
- **Пары VI₂** при t ~800 °С разл-ся на V и I₂.

Применение: промежут. продукты при рафинировании мет. ванадия иодидным методом.

Сульфаты ванадия

Сульфаты ванадия (V)

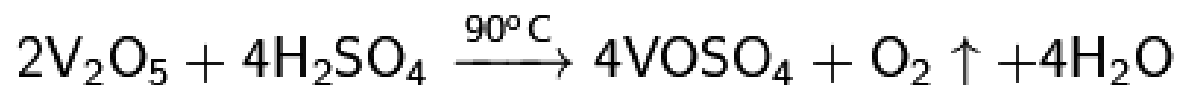
- При *p*-рениии V_2O_5 в серной к-те в равновесии с к-той – *аморфные гидраты* V_2O_5 .
- При *больших конц-ях к-ты* → сульфатные соед. $V_2O_3(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ и $V_2O_3(HSO_4)_4 \cdot nH_2O$ (гидролизуются водой).
- В *конц. p-рах* H_2SO_4 обнаружены комплексы $[V(HSO_4)_2]^{4+}$ и $VO(HSO_4)_3$,
- в *разб. H_2SO_4* – комплексы $[VO_2SO_4]^-$ и $[VO_2(HSO_4)_2]^{2-}$.
- Сернокислые р-ры V(V) легко восст-ся до V(IV) → растворы становятся синими.

Сульфаты ванадия (IV)

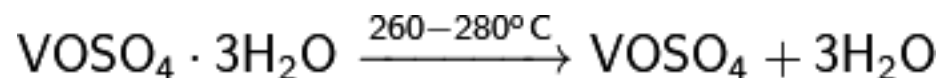
- **$VOSO_4$** – *сульфат ванадила* – синие крист.
 - хорошо р-рим в воде
 - образует *кристаллогидраты*, $n = 2, 3, 5, 7, 13$
 - *структура* содержит прямые цепи $\dots O=V \dots O=V \dots$
 - *при нагрев.* $VOSO_4 \cdot n H_2O$ или *кипячении* в конц. $H_2SO_4 \rightarrow$ серо-голуб. / серо-зел. $VOSO_4$,
НЕр-рим в воде (в стр-ре зигзагообразные цепи из атомов V и O).
- *Нерастворимый* $VOSO_4 \rightarrow$ *нагрев.* с небольшим колич. воды при $130^\circ C \rightarrow$ *р-римый* $VOSO_4$.



- *Получают:*



- *Термич. дегидратация* → б/в соль:



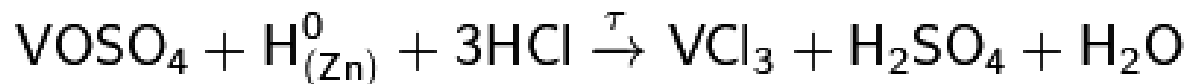
- *С конц. HNO₃:*



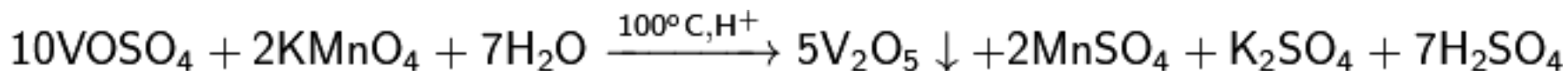
- *Со щелочами:*



- *Восстанавливается* – ат. водородом:



- *Окисляется* – KMnO₄:



- *В р-рах H_2SO_4 V(IV):*
 - катионы $VOHSO_4^+$,
 - анионы $VO(SO_4)_2^{2-}$.
- Анионы $VO(SO_4)_2^{2-} \rightarrow$ ДС (оксодисульфатованадаты) $M_2^+[VO(SO_4)_2]$.
- Известны ДС типа $K_2[(VO)_2(SO_4)_3]$ – производные диоксотрисульфатодиванадиевой к-ты (крист-ся \downarrow из конц. по H_2SO_4 р-ров).

Сульфаты ванадия V(III)

$V_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ – модификации: серо-фиолет. или зеленого цв.

- *Получают*



- Изв. два ряда гидратов сульфатованадиевой кислоты $HV(SO_4)_2$ и ее производных – квасцов типа $KV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.
- Сульфатные соедин. V(III) уст-вы в водных р-рах, окисляются с трудом.

Сульфаты ванадия (II)

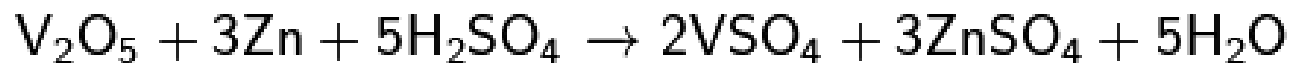
$VSO_4 \cdot 7H_2O$ – кр-фиолет. крист. – кристаллизуется из р-ров

- **Получают:**

- эл-литическое восст-е сернокислых р-ров V(V)
- хим. восст-е $V_2(SO_4)_3$



- хим. восст-е оксида цинковой пылью



- Легко окисляется
- **С сульфатами ЩМ** → малор-римые ДС типа **$M_2V(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$** (более уст-вы к окислению).

Соединения ниобия с кислородом

- твердые растворы O_2 в Nb
- оксиды: NbO, NbO₂, Nb₂O₅,
- большое количество нестехиометрических оксидов.

Растворимость кислорода в ниобии:

от 0,24 % масс. (1,4 % ат.) при $t > 75$ °С

до 1 % масс. (5,5% ат.) при 1100 °С.

Свойства оксидов ниобия и тантала

Свойство	NbO	NbO₂	Nb₂O₅	Ta₂O₅
Цвет	темно-серый	черный	белый (н.у.)	белый
Плотность, г/см ³	7,26	4,34	4,6 5 (α-фаза)	8,235
Температура плавления, °С	1935	2080	1490	1620 (1872)
$-\Delta H_{298}^0$, ккал/моль	109	193,5	453,5	116,8

Моноксид ниобия NbO

- Серый порошок, в слитке – метал. блеск и эл-проводность.
- При 1700 °С в вакууме нач. испаряться с заметной скоростью,
- При $t = (2300–2350) \text{ °С}$ ↑ (*используют для вакуумного рафинирования ниобия от кислорода электронно-лучевой плавкой или спеканием*).
- Стабилен на воздухе, при нагревании взаимодей. с кислородом $\rightarrow \text{Nb}_2\text{O}_5$.

Получают:

- $(\text{Nb} + \text{NbO}_2)$ при 1700 °С в аргоне;
- восстановление $(\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{H}_2)$ при 1300–1700 °С.

Диоксид ниобия

- NbO_2 – порошок черного цвета,
- полупроводник.
- При нагревании на воздухе $\rightarrow \text{Nb}_2\text{O}_5$.

Получают:

- $(\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{H}_2)$ при 800–1000 °С,
- $(\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Nb})$;
- термической диссоциацией Nb_2O_5 при 1150 °С в аргоне.

Пентаоксид ниобия

Nb_2O_5 – белое крист. в-во

• Три полиморфные модификации:

- низкотемпературная (Т, γ),

- среднетемпературная (М, β),

- высокотемпературная (Н, α).

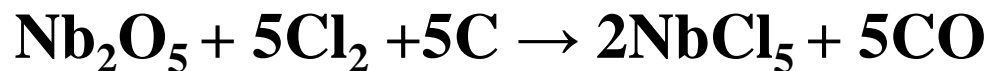
Наиб. т/д стабильна α -фаза. М. б. получена в виде достаточно больших монокристаллов нагреванием металла, карбида, нитрида или гидратированного оксида на воздухе при $t > 1100$ °С.

• α - Nb_2O_5 при $\uparrow t$ постепенно желтеет, при $\downarrow t$ желтая окраска исчезает.

- При повышенных температурах диссоциирует (незначит.):



- При 800-1000 °С в вакууме разлагается до т.-синего оксида нестехиометрич. состава NbO_x ($2,4 < x < 2,5$)
- Nb_2O_5 нерастворим в воде
- Почти нерастворим в мин. кислотах, кроме HF: $\text{H}_2[\text{NbF}_7]$, $\text{H}_2[\text{NbOF}_5]$
- С р-рами щелочей → сложные ниобаты
- С хлором – при 600-900 °С в вакууме в прис. восстановителей:



- С Ta_2O_5 → непрерывный ряд твердых растворов.

Получают Nb_2O_5 :

- сжигание на воздухе или в кислороде мет. Nb, низших оксидов, карбида, нитрида или хлоридов ниобия;
- термическое разложение $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$;
- гидролиз (водный или паровой) $NbCl_5$ или $NbOCl_3$ и последующ. термическим разложением образующегося $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$.

Применение – как промежуточный продукт при переработке рудных концентратов (в результате прокаливания на воздухе гидроксида ниобия, а также окислением металла, карбидов).

Гидратированный оксид ниобия

- **$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$** – белое крист. в-во – слабая ниобиевая кислота.
- При $t > 400\text{ }^\circ\text{C}$ $\rightarrow \text{Nb}_2\text{O}_5$ б/в
- Р-ряется в конц. HCl , H_2SO_4 , но *при разбавлении р-ров вновь выпадает в осадок*
- Хорошо р-ряется в HF
- Хорошо р-ряется в растворе KOH
- Образует комплексы с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и винной кислотами.

Получают: в технологии – как промежуточный продукт

- при нейтрализации кислых растворов (HF, HCl, H₂SO₄) р-рами NH₄OH;

-при гидролизе р-ров NbCl₅ и NbOCl₃ и пр.

Недостаток метода жидкофазного гидролиза NbCl₅:
образуются труднофилтруемы́е гелеобразные осадки, кот. часто загрязнены примесями из-за своей высокой сорбционной способности.

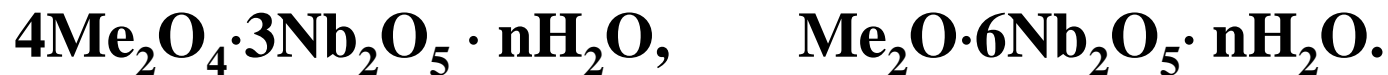
Ниобаты

-Метаниобаты MeNbO_3 ,

-Ортониобаты Me_3NbO_4 ,

-Соли типа Me_5NbO_5 .

•Ортониобаты и соли Me_5NbO_5 р-ряются в воде с одновременным гидролитическим разложением \rightarrow *сложные акваполиниобаты различного состава:*



•Метаниобаты щелочных металлов плохо р-римы в воде, их р-римость \uparrow с \uparrow ионного радиуса катиона ЩМ.

- Метаниобаты ЩМ и ЩЗМ термически прочны и нелетучи при высоких температурах (1200 °С).
- *В вакууме* KNbO_3 и NaNbO_3 :
 - при 400–800 °С выделяют кислород;
 - при 800–1200 °С выделяется свободный ЩМ (в остатке, в осн., NbO_2).

Получают:

- сплавлением Nb_2O_5 с оксидами, карбонатами ЦМ и ЦЗМ;
- при обработке $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ щелочными р-рами при 150-200 °С.

-в технологии ниобия и тантала ниобаты – при разложении рудных концентратов из р-ров \downarrow $x\text{Me}_2\text{O} \cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5$:

- при $\text{pH} \geq 2-3$ $x:y = 4:3$,
- при $\text{pH} = 13-9$ $x:y = 7:6$;
- при $\text{pH} = 9-5$ \downarrow метаниобат $3\text{Me}_2\text{O} \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (при прокаливании \rightarrow в MeNbO_3).

Из некот. ниобатов изготавливают конденсаторы и пьезоэлектрические преобразователи.

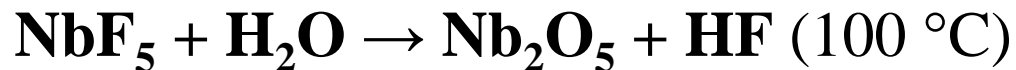
Свойства галогенидов ниобия

Галогенид	Цвет	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	$-\Delta H_{298}^0$ ккал/моль
NbF₅	бесцветн.	76	225	-370
NbF₄	черный	>350 разл.	-	-
NbF₃	синий	570 субл.	-	-
NbCl₅	желтый	204,5	254	-190,5
NbCl₄	коричнев.	275 субл.	>300 разл.	-166
NbCl₃	черный	1000 разл.	-	-
NbBr₅	красный	267,5	362	-135
NbBr₄	черный	300 субл.	-	-
NbBr₃	черный	~400 субл.	-	-
NbI₅	желтый	327 разл.	-	-102
NbI₄	серый	503	—	-
NbI₃	черный	510 разл.	-	-

Пентафторид ниобия

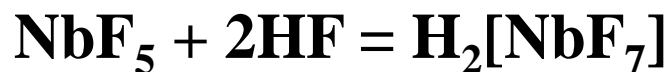
NbF₅ – б/цв. крист.

- Гигроскопичен, «дымит» на воздухе;
- При $t > t_{\text{кип}}$ (225 °С) восст-ся водородом до **NbF₃**.
- До 225 °С устойчив к кислороду.
- Во влажном воздухе гидролизуется до **NbOF₃** :
- Водой разлагается:



- Р-рим в этаноле.

- С конц. плавиковой к-той → гептафторониобиевая кислота:



- При $[\text{HF}] < 7\%$ → гидролиз:



- В присутствии солей ЦМ → фторониобаты:



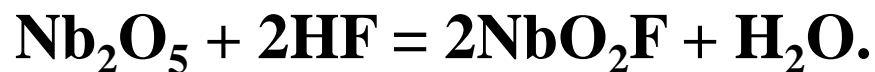
- Со щелочами:



Получают NbF₅:

- Nb + (F₂ или ClF₃) при 250-300 °С,
- Nb + HF газ. при 250-400 °С
- NbCl₅ + HF газ. при 100 °С

При растворении Nb₂O₅ в HF конц. → оксофторид ниобия:



NbO₂F → 600-1200°С → гидролиз до **Nb₃O₇F** → **Nb₂O₅**.

Фторониобат калия

K_2NbF_7 – б/цв. моноклинные кристаллы.

- сегнетоэлектрик (нелинейная оптика)
- р-рим в воде
- $t_{\text{плавл.}} \approx 1000 \text{ }^\circ\text{C}$
- при нагревании во влажном воздухе, а также в воде и плавиковой к-те $[HF] < 7 \%$ $\rightarrow K_2NbOF_5$.

Применяется в промышленных масштабах как исх. сырье для металлотермического получения мет. Nb:



Оксофторониобат калия

- Из водных р-ров ↓ моноклинные кристаллы $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$.
- Полностью теряет воду при 180–200 °С
- Устойчив на воздухе до ~ 700 °С.
- Р-ряется в (12–13)-тикратном количестве воды.
- В разб. р-рах HF растворяется лучше, чем $K_2TaF_7 \Rightarrow$ *один из промышленных методов разделения тантала и ниобия.*

Тетрафторид ниобия

NbF₄ – черные крист.

- При $t > 350$ °С разл-ся.
- Гигроскопичен
- Во влажном воздухе :



- При нагрев. на воздухе:



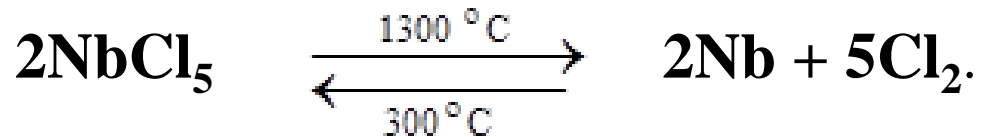
Получают:



Пентахлорид ниобия

$NbCl_5$ – желтые крист., расплав – с красноватым оттенком.

- *В тв. состоянии димеризован, в парах мономерен.*
- Изоструктурен $TaCl_5 \Rightarrow$ образуют непрерывные тв. растворы.
- При высокой температуре разлагается на элементы:

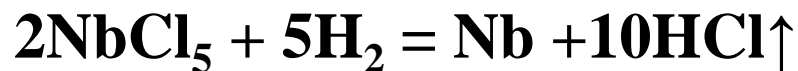


- Восст-ся водородом до низшего нестехиометрического хлорида:



$TaCl_5$ в этих условиях устойчив \Rightarrow разделение тантала и ниобия.

- При 1000 °С :

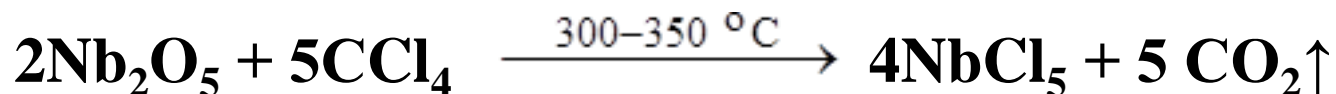
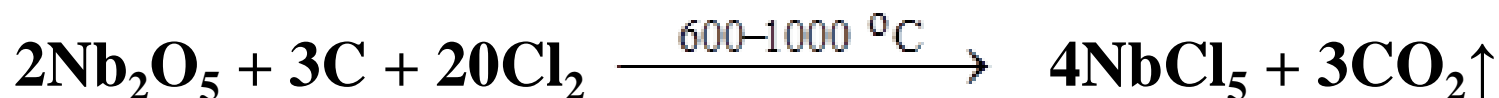
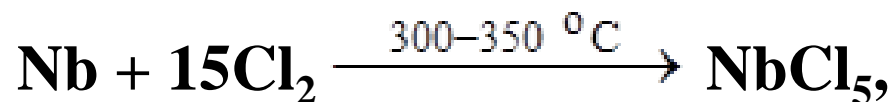


→ получение мет. **Nb** и для нанесения мет. ниобия на др. металлы, материалы.

- Гигроскопичен, склонен к гидролизу → гидроксид.
- Р-ряется в HF, конц. HCl и H₂SO₄; при разбавлении растворов
↓Nb₂O₅·nH₂O.

Получают:

1) хлорированием металла или пентаоксида в потоке хлорирующего агента:



2) ($\text{NbOCl}_3 + \text{CCl}_4$) свыше $550\text{ }^\circ\text{C}$ и ректификацией продуктов хлорирования рудных концентратов.