

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).
- **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 промышленный 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 разрабатываются** 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 4,98 барн.

Физиологическое действие ванадия

СОЕДИНЕНИЯ ВАНАДИЯ ЯДОВИТЫ!

- *При попадании в организм* они поражают
 - органы дыхания
 - пищеварения
 - кровообращения
 - нервную систему
 - вызывать аллергические реакции.
- *При хронической интоксикации* люди часто болеют гриппом, пневмонией, гастритом.
- *ПДК оксида ванадия*
 - в воздухе – 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. Nb** 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. Nb в чистом виде** (восстановление фторониобата калия натрием)
- **1929** г. – **Балке** – первые **образцы прутков и листов** из Nb (порошковая металлургия)
- **Выпуск Nb 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 минералах
- **23 собств-х и ~130 мин-лов с повышенным содерж. Nb**
- **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 природного изотопа
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.
- Присутствует 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.) – как р/а индикатор.

- *Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов природной смеси изотопов – 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 взаимодействовать 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.

Общая характеристика ванадия, ниобия, тантала

- Эл-ты побочной подгр. V группы ПТЭ Д.И. Менделеева;
d-элементы.
- *Электронные формулы:*
 ${}_{23}\text{V} - 3d^34s^2$
 ${}_{41}\text{Nb} - 4d^45s^1$
 ${}_{73}\text{Ta} - (4f^{14})5d^36s^2$
- *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, °C	1920	2469	2997
7. Температура кипения, °C	3400	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 ⁰ , 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

Общая характеристика ванадия, ниобия, тантала

- ***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)*** неуст-вы 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 устойчивы.

Цвет растворов ванадия



+2 (фиолетовый)

+3 (зеленый)

+4 (голубой)

+5 (желтый или б/цв)

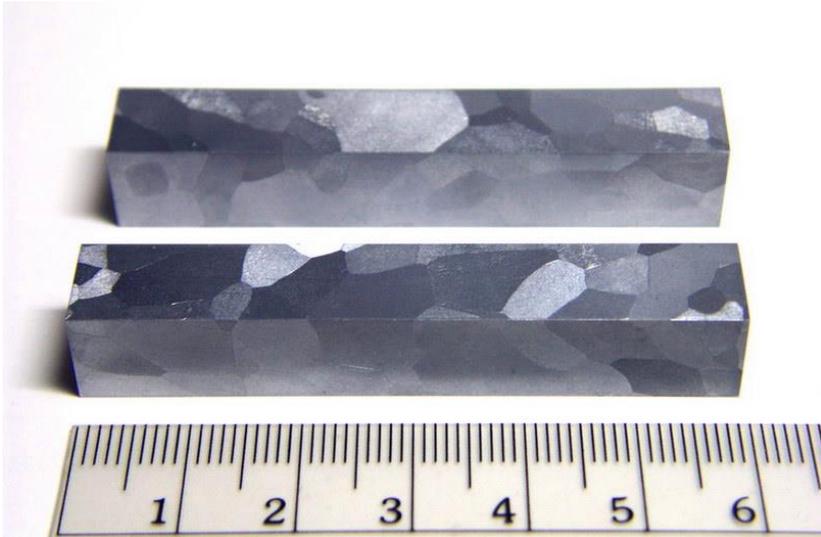
Общая характеристика ванадия, ниобия, тантала

- **КЧ** ванадия во всех степенях окисл-я, как правило, 6.
- **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 неуст-вы \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 (соед. **Nb** легче гидролизуются),
 - **КС тантала** с органич. лигандами устойчивее одноименных соедин. ниобия и т.д.

Ванадий



Феррованадий

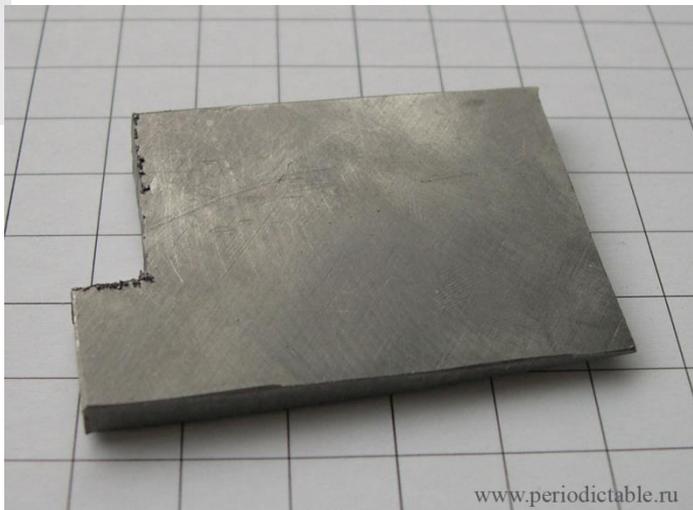


Бруски ванадия 99,95 % чистоты, получ. переплавкой в электронном пучке. Поверхность брусков протравлена для проявления структуры.

Ниобий



Тантал



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 $t > 300\text{ }^{\circ}\text{C}$,
при $600\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ окисл-ся оч. быстро $\rightarrow \text{V}_2\text{O}_5$
 - **Nb и Ta при $300\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$** \rightarrow плотные оксидные пленки
 - Nb при $t > 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, Ta при $t > 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ – скорость окисления \uparrow
(испарение оксидов с пов-ти мет.)
 - при $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ Nb и Ta с парами воды \rightarrow оксиды + водород.

Химические свойства ванадия, ниобия, тантала

- При $\uparrow t$, особ. в тонкодисперсном сост., Me энергично взаимодей-ют с кислородом, хлором, серой. *Химич. активность от V к Ta \downarrow .*
- *Ванадий реагирует с кислотами:*
 - HNO_3 ,
 - смесью HNO_3 и HCl (с HCl почти не реагирует)
 - при нагр. – с конц. H_2SO_4 , HF
- *Ванадий разрушается расплавами щелочей + O_2 воздуха \rightarrow ванадаты.*
- *Ванадий, особ. дисперсный, при $\uparrow t$:*
 - поглощает водород, азот,
 - реагирует с аммиаком \rightarrow нитриды,
 - взаимодей-ет с углеродом и углеродсодержащими газами \rightarrow карбид
 - реагирует с галогенами.

Химические свойства ванадия, ниобия, тантала

- *Расплавл. 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 (для перевода комп. Мет. в порошки: гидрирование, измельчение, дегидрирование термическим разложением соединений при 800°C в высоком вакууме).
- *Nb и Ta с фтором* реаг. при комнатной температуре, с др. галогенами – при $t > 200$ °C.

Химические свойства ванадия, ниобия, тантала

- Nb стоек во многих кислотах 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.

Химические свойства ванадия, ниобия, тантала

- *Тантал чрезвычайно уст-в* к действию
 - HNO_3 , HNO_2 , HCl , H_2SO_4 , HClO_4
 - царской водки
 - органических кислот,
 - пероксида водорода,
 - хромовой смеси ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ конц.),
 - 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.

Химические свойства ванадия, ниобия, тантала

- *В конц. р-рах щелочей Nb и Ta охрупчиваются (насыщ-е водородом, использ-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
<i>Область гомогенности</i>	0,85–1,24	1,44–1,65	1,995–2,02	2,48–2,50
<i>Кристаллич. решетка</i>	кубич.	гексагон.	монокл.	ромбич.
<i>Цвет</i>	серый	черный	черно-синий	коричнево-красный
<i>Плотность, г/см³</i>	5,76	4,87	4,34	3,36
<i>Температура плавления, °C ΔH_{298}^0</i>	1790	1957	1542	660
<i>, ккал/моль</i>	103	291	170	372

Оксиды ванадия

- С ↑ степени окисления ванадия ***основные св-ва оксидов*** ↓
- Соответственно ↓ ***устойчивость р-ров*** соответствующих 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 св.-синего цвета.
- 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 $t > 700^\circ\text{C}$ заметно испаряется с одновр. частичной диссоциацией:



- при $t = 1125^\circ\text{C}$ $V_2O_5 \rightarrow VO_2$ полностью.
- *р-римность в воде* $\sim 0,4$ г/л
- легко образует *коллоидные р-ры*
- *водный р-р* желт. цвета, имеет кислую реакцию.

Пентаоксид диванадия

- *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 °C:



Пентаоксид диванадия

Применение V_xO_y :

- технический плав. V_2O_5 – для произв-ва феррованадия FeV,
- получение мет. ванадия (кальциетермия)
- чистый V_2O_5 – катализатор при произв-ве H_2SO_4 контактным способом и при органич. синтезе,
- в стекольном пр-ве (стекла, окрашенные ОВ, адсорбируют УФ-лучи),
- 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 свободном виде 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 $Na_2O:V_2O_5 < 1$.

Ванадаты

- *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:

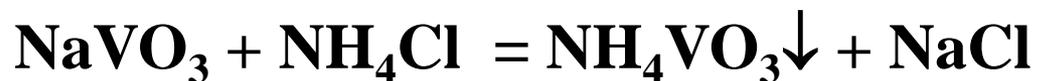


Ванадаты

- *Метаванадаты* – наиб. уст. и практич. важны.
- *Метаванадаты ЩМ 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:* V(I-V)
- *Пентагалогенид* – только со фтором (\mathbf{VF}_5)
- *С др. Hal* – *ди-, тригалогениды* \mathbf{VHal}_2 , \mathbf{VHal}_3 – со всеми Hal;
– *тетрагалогениды* \mathbf{VHal}_4 – с фтором, хлором.
- **Высшие** летучи, легко гидролизуются водой.
- **Низшие** тугоплавки, малолетучи, уст-вы к воде.

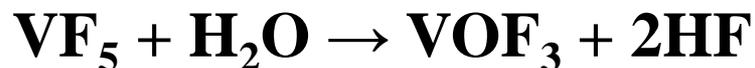
Свойства галогенидов ванадия

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	фиолетовый	3,00	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

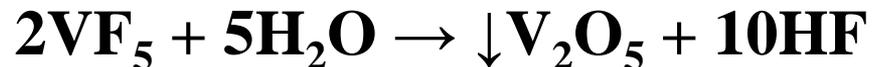
Пентафторид ванадия

VF₅ – б/цв. тв. (t пл. 19,5 °С)

- *р-ряется* в воде, спирте, ацетоне
- «ДЫМИТ» *на возд.:*



- разъедает стекло
- *гидролизуется водой:*



- при 0 °С в конц. плавиковой к-те → **H[V(OH)₂F₄]**

Пентафторид ванадия

- со щелочами:



- с фторидами некот. мет. образует КС: $\text{Tl}[\text{VF}_6]$, $\text{K}[\text{VF}_6]$.

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

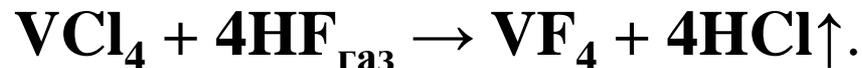
VF₄ – желто-бурые крист.

- оч. г/г, легко *гидролизуется*:



- *диспропорционирует* в атм. азота при 325°C на VF₃ и VF₅

Получают при нагревании:



VOF₂ с фторидами ряда мет. дает КС, чаще **M₂[VOF₄·H₂O]**.

Трифторид ванадия

VF₃ – зел. или зел.-желт. порошок

- кристаллогидрат VF₃·3H₂O
- *в воде и орг. р-рителях* – мало р-рим
- восст-ся *водородом* при 500°C

Получают:

- действием HF_{газ} на VCl₂ или VCl₃
- диспропорционированием VF₄

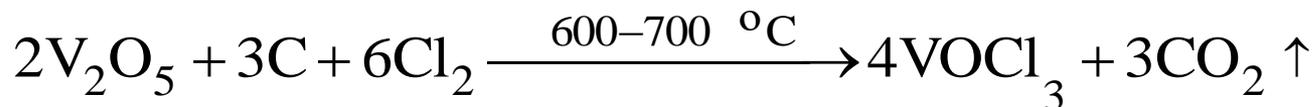
Оксохлорид ванадия (V)

VOCl_3 – прозр. подвижная жидкость желт. цв.,

- $t_{\text{кип}} = 127 \text{ }^\circ\text{C}$.
- *с кислородом* не взаимодей. до $400 \text{ }^\circ\text{C}$,
- уст. *в сухом воздухе*,
- *во влажном возд.* гидролизуется
- *в воде* р-ряется с частичным гидролизом,
- *в водных р-рах* (постепенно) $\text{V(V)} \rightarrow \text{V(IV)}$ (ванадил)
- *в р-рах щелочей* \rightarrow гель $\downarrow \text{V}_2\text{O}_5$ (недост.) / ванадаты (избыток)
- *с хлоридами ЩМ и аммония* \rightarrow
ТетраХлорОксоВанадаты (IV) M_2VOCl_4 (с $\uparrow \text{Cl}_2$).



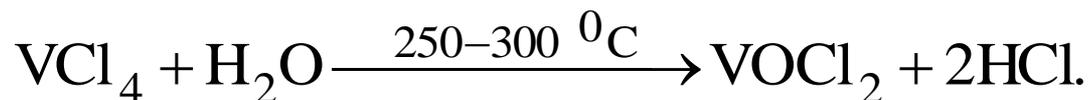
Получают из кислородсодержащих соед. ванадия хлорированием в прис-вии угля или кокса:



Тетрахлорид ванадия

VCl₄ – кр.-корич. вязкая маслянистая ж.

- *в воде и во влажном возд.* гидролизуется (дымит)



- *в горячей воде (100°C) → синие р-ры: [V(H₂O)₅O]²⁺*
- р-ряется во мн. орг. р-рителях
- разл-ся *под действием света* и в прис-вии примесей
- *при 150-170°C* разл-ся → VCl₃ + Cl₂
- *Водородом (H⁰, H₂) или V мет.* восст-ся до VCl₂, VCl₃

Тетрахлорид ванадия

- *С HCl конц.* → Гексахлорванадиевая к-та $\text{H}_2[\text{VCl}_6]$
- *С HNO₃ конц.*



- *Со щелочами:*



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

Получают:

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

Трихлорид ванадия

VCl_3 – блестящ. фиолет. кристаллы

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

Термическая дегидратация → интенс. гидролиз.

- *При нагрев. в инертной атмосфере* диспропорционирует:

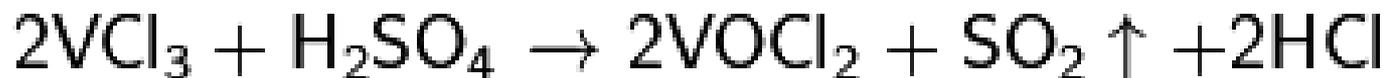


- *На возд. при $t > 250^\circ\text{C}$:*

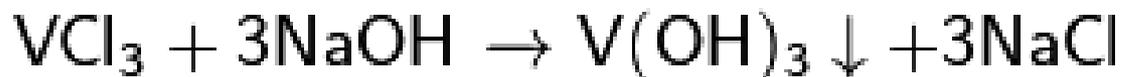


Трихлорид ванадия

- С конц. серной и азотной к-тами:*



- С р-рами щелочей:*



- При сплавлении с хлоридами ЩМ:*



Трихлорид ванадия

Получают:

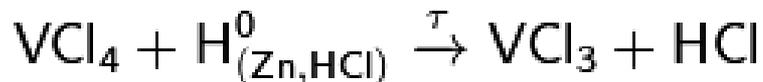
- электролиз суспензии V_2O_5 в разб. HCl



- термич. разложением (диссоциацией) VCl_4 ($150-170^\circ C$):

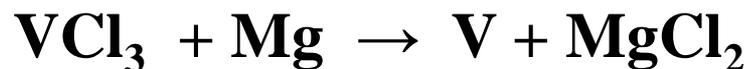


- восст-е VCl_4 атомарным водородом



- 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

VBr_2 , VBr_3 , $VOBr$, $VOBr_3$ – по св-вам напоминают аналогичные по составу хлориды, но менее уст-вы.

Иодиды ванадия

VI_2 , VI_3 – крист. в-ва, м. б. получены синтезом из элементов (150 – 280 °C).

- р-римы в воде (гидролиз)
- из р-ров ↓ гексагидраты
- при $t \sim 500$ °C на возд. окисляются до V_2O_5 с выделением иода.
- VI_3 в вакууме при $t > 400$ °C диссоциирует на VI_2 и I_2 .
- VI_2 при $t \sim 800$ °C в вакууме сублимирует
- $VI_2 \rightarrow V + I_2$ ($t \sim 1400$ °C, в вакууме).

Применение: рафинирование 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 соедин.
 $V_2O_3(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ и $V_2O_3(HSO_4)_4 \cdot nH_2O$ (гидролизуются водой).
- В *конц. p-рах H_2SO_4* обнаружены комплексы $VO(HSO_4)_3$,
- в *разб. H_2SO_4* – комплексы $[VO_2SO_4]^-$ и $[VO_2(HSO_4)_2]^-$.
- *Сернокислые p-ры V(V) легко восст-ся до V(IV) → синие растворы*

Сульфаты ванадия (IV)

VOSO₄ – сульфат ванадила и кристаллогидраты:

1) **зеленые / сине-зел крист.**

- хорошо р-рим в воде

- *структура* содержит прямые цепи ...O=V...O=V...

при нагрев. / кипячении VOSO₄·n H₂O в конц. H₂SO₄ →

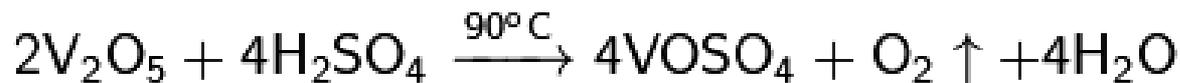
2) **серо-голуб. / серо-зел. VOSO₄** – *НЕ р-рим в воде !!*

(зигзагообразные цепи из атомов V и O).

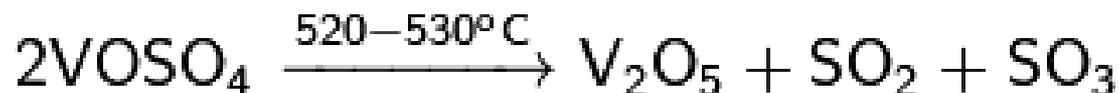
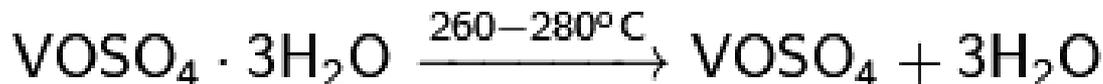
Нерастворимый VOSO₄ при нагрев. с небольшим колич. воды при 130 °C → р-римый VOSO₄.

Сульфаты ванадия (IV)

- *Получают:*

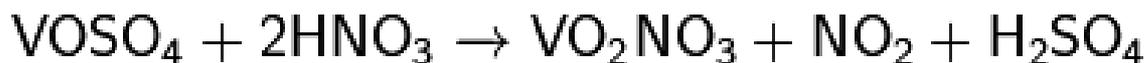


- *Термич. дегидратация* → б/в соль:

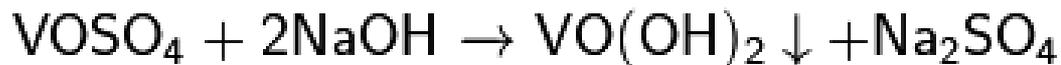


Сульфаты ванадия (IV)

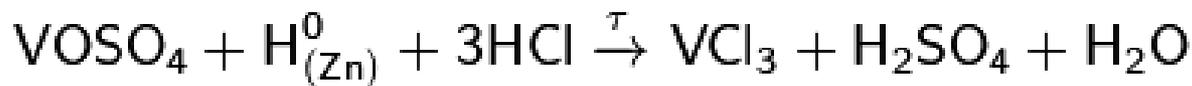
- *С конц. HNO₃:*



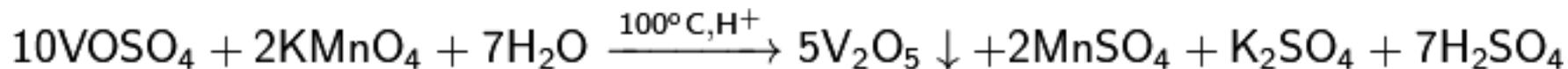
- *Со щелочами:*



- *Восстанавливается – H⁰:*



- *Окисляется – KMnO₄:*



Сульфаты ванадия (IV)

- В р-рах H_2SO_4 V(IV):
 - катионы $VOHSO_4^+$,
 - анионы $VO(SO_4)_2^{2-}$.
- Анионы $VO(SO_4)_2^{2-} \rightarrow$ КС (ОксоДиСульфатоВанадаты)
 $M_2^+[VO(SO_4)_2]$.
- Известны КС типа $K_2[(VO)_2(SO_4)_3]$ – производные диоксо/трисульфато/диванадиевой к-ты (\downarrow крист. 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

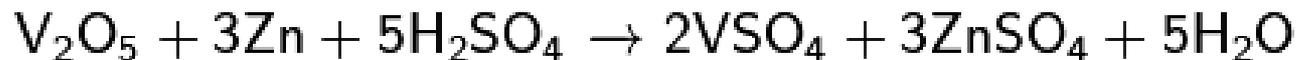
- *Получают:*

- 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).

Свойства оксидов ниобия и тантала

Свойство	NbO	NbO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅
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, °C	1935	2080	1490	1620 (1872)
$-\Delta H_{298}^0$, ккал/моль	109	193,5	453,5	116,8