

# ***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/м<sup>3</sup>,
  - 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  $(\text{Na, Ca, TR, U})_2(\text{Nb, Ta, Ti})_2\text{O}_6(\text{OH, F})$
  - колумбит-танталит  $(\text{Fe, Mn})(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6$
  - лопарит  $(\text{Na, Ca, Ce})(\text{Ti, Nb})\text{O}_3$
  - танталониобаты (россыпи)

## *Изотопный состав ниобия*

- *Природные изотопы:*

- $\text{Nb}^{93}$  (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. Ta<sup>181</sup> (99,988 %)
  - слабо р/а Ta<sup>180</sup> (0,012 %; T<sub>1/2</sub> = 10<sup>15</sup> лет)
- Из искусственно полученных
  - р/а Ta<sup>182</sup> (T<sub>1/2</sub> = 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.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ )
- 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.
- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  – 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, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> 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 <sup>3</sup> /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 <sup>3</sup>	6,11	8,57	16,50
6. Температура плавления, °С	1920	2469	2997
7. Температура кипения, °С	3400	4840	5920
<b>8. Атомный радиус, Å</b>	<b>1,31</b>	<b>1,47</b>	<b>1,46</b>
<b>9. Ионный радиус, Å:</b>			
Me <sup>2+</sup>	<b>0,79</b>	–	–
Me <sup>3+</sup>	<b>0,64</b>	<b>0,72</b>	<b>0,72</b>
Me <sup>4+</sup>	<b>0,58</b>	<b>0,68</b>	<b>0,68</b>
Me <sup>5+</sup>	<b>0,54</b>	<b>0,64</b>	<b>0,64</b>
10. Энергия ионизации, эВ:			
Me <sup>0</sup> → Me <sup>+</sup> + e	6,74	6,88	7,88
Me <sup>+</sup> → Me <sup>2+</sup> + e	15,13	13,48	12,70
Me <sup>2+</sup> → Me <sup>3+</sup> + e	30,31	24,70	22,27
Me <sup>3+</sup> → Me <sup>4+</sup> + e	48,35	37,70	33,08
Me <sup>4+</sup> → Me <sup>5+</sup> + e	68,71	51,90	44,80
Σ	169,23	134,66	120,73
11. Электродный потенциал E <sub>298</sub> <sup>0</sup> , В	V <sup>2+</sup> /V <sup>0</sup> = –1,5	Nb <sup>3+</sup> /Nb <sup>0</sup> = –1,10	Ta <sup>5+</sup> /Ta <sup>0</sup> = –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)**

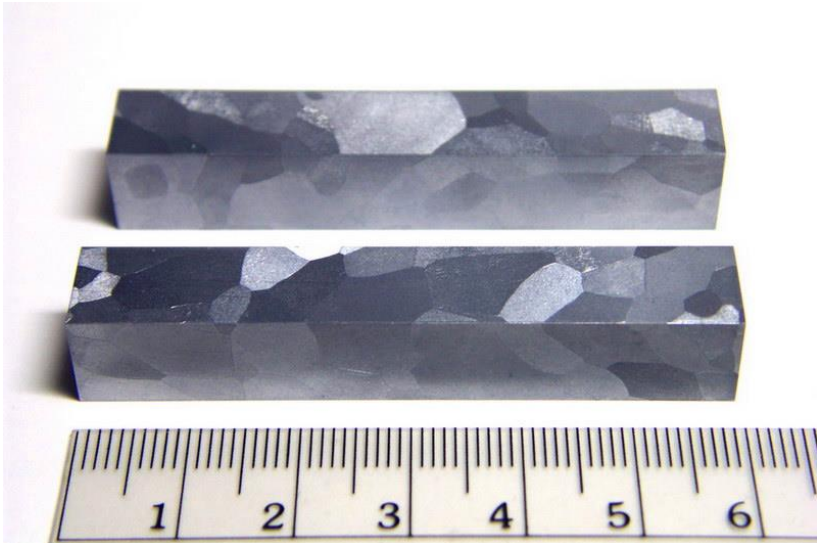
## **Общая характеристика ванадия, ниобия, тантала**

- **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

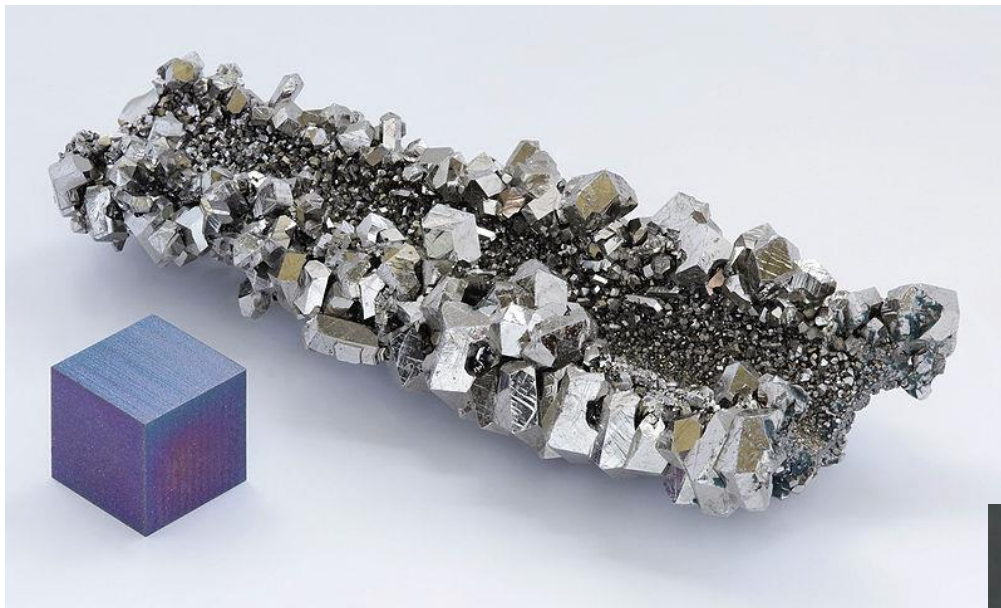


## Феррованадий

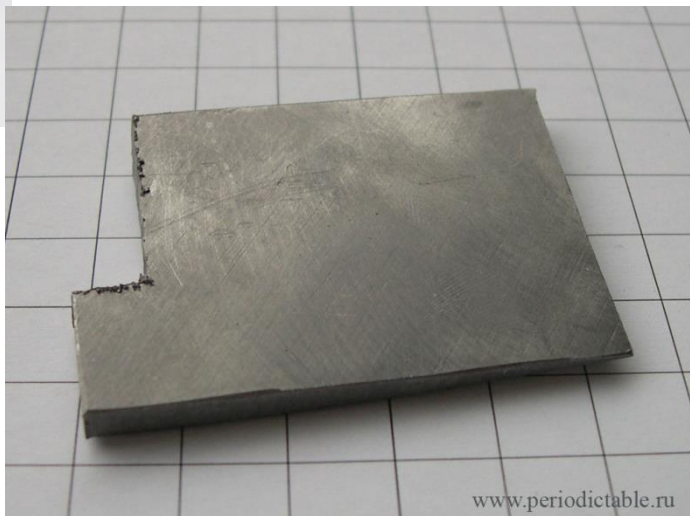


**Бруски ванадия 99,95 % чистоты, получ. переплавкой в электронном пучке. Поверхность брусков протравлена для проявления структуры.**

# 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:*
  - $\text{HNO}_3$ ,
  - смесью  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$  (с  $\text{HCl}$  почти не реагирует)
  - при нагр. – с конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HF}$
- *Ванадий разрушается расплавами щелочей +  $\text{O}_2$  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, ThO<sub>2</sub>, 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  $t > 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## *Химические свойства ванадия, ниобия, тантала*

- Nb стоек во многих кислотах и р-рах солей.
- *На Nb не действуют:*
  - царская водка, HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 20 °С,
  - HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>,
  - р-р NH<sub>3</sub> и
  - многие др. органич. и неорганич. в-ва.
- *Ниобий растворяют:*
  - плавиковая кислота,
  - смесь HF с HNO<sub>3</sub>
  - щелочи.

## *Химические свойства ванадия, ниобия, тантала*

- *Тантал чрезвычайно уст-в* к действию
  - $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$
  - 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  $\text{Al}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$  и пр.

*(самозалечивающаяся пленка  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .)*

- *Разрушают тантал* (реагенты, кот. реагируют с  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  или проникают через нее):
  - $\text{F}_2$ ,  $\text{HF}$ ,
  - кислые растворы, содержащие  $\text{F}'$ ;  $\text{HF} + \text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ,
  - 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:  $\text{VO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и

нестехиометрические оксиды:  $\text{V}_3\text{O}_5$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{V}_3\text{O}_7$ .

Свойство	$\text{VO}$	$\text{V}_2\text{O}_3$	$\text{VO}_2$	$\text{V}_2\text{O}_5$
<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/см<sup>3</sup></i>	5,76	4,87	4,34	3,36
<i>Температура плавления, °C</i> $\Delta H_{298}^0$	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.  $660^\circ\text{C}$
- при  $t > 700^\circ\text{C}$  заметно испаряется с одновр. частичной диссоциацией:

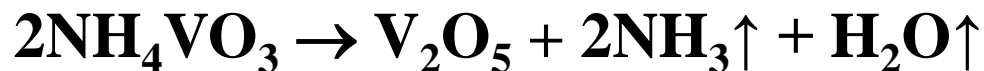


- при  $t = 1125^\circ\text{C}$   $V_2O_5 \rightarrow VO_2$  полностью.
- *р-римость в воде*  $\sim 0,4$  г/л
- легко образует *коллоидные р-ры*
- *водный р-р* желт. цвета, имеет кислую реакцию.

## *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  $400-500^\circ C$ :



## *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:*
  - pH 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 pH=11,8–12,2;
  - *пированадаты*  $2Na_2O \cdot V_2O_5$  ( $Na_4V_2O_7$ ) – при pH=10–11,8;
  - *метаванадаты*  $Na_2O \cdot V_2O_5$  ( $NaVO_3$ ) – при pH=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:

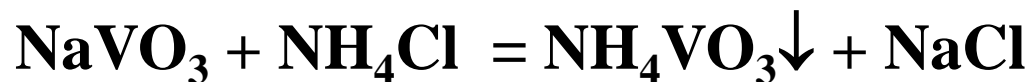


## ***Ванадаты***

- *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.



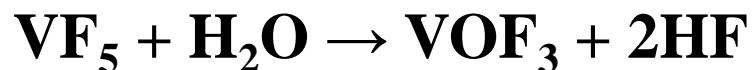
## *Свойства галогенидов ванадия*

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

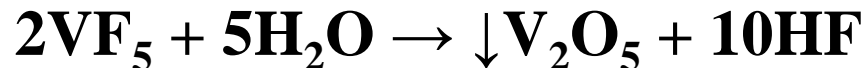
## *Пентафторид ванадия*

**VF<sub>5</sub>** – 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)<sub>2</sub>F<sub>4</sub>]**

## *Пентафторид ванадия*

- со щелочами:



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

### *Получают $\text{VF}_5$ :*

- действием  $\text{F}_2$  на мет. V при  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ,
- разложение (диспропорционирование)  $\text{VF}_4$  при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

## *Тетрафторид ванадия*

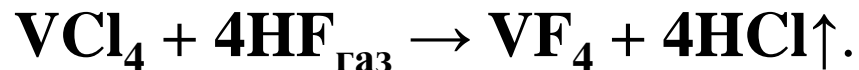
**VF<sub>4</sub>** – желто-бурые крист.

- оч. г/г, легко *гидролизуется*:



- *диспропорционирует* в атм. азота при 325°C на VF<sub>3</sub> и VF<sub>5</sub>

*Получают* при нагревании:



**VOF<sub>2</sub>** с фторидами ряда мет. дает КС, чаще **M<sub>2</sub>[VOF<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O]**.

## *Трифторид ванадия*

**VF<sub>3</sub>** – зел. или зел.-желт. порошок

- кристаллогидрат VF<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O
- *в воде и орг. р-рителях* – мало р-рим
- восст-ся *водородом* при 500°C

### *Получают:*

- действием HF<sub>газ</sub> на VCl<sub>2</sub> или VCl<sub>3</sub>
- диспропорционированием VF<sub>4</sub>

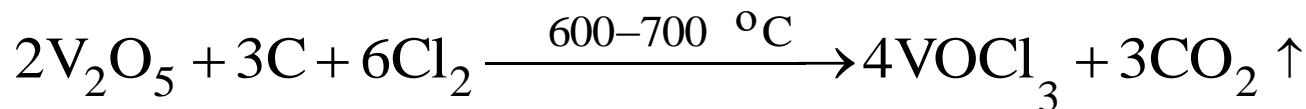
## Оксохлорид ванадия (V)

$\text{VOCl}_3$  – 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)  $\text{M}_2\text{VOCl}_4$  (с  $\uparrow \text{Cl}_2$ ).



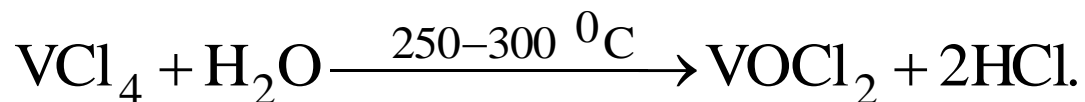
*Получают* из кислородсодержащих соед. ванадия хлорированием в прис-вии угля или кокса:



## *Тетрахлорид ванадия*

**VCl<sub>4</sub>** – кр.-корич. вязкая маслянистая ж.

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



- *в горячей воде (100°C) → синие р-ры: [V(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>O]<sup>2+</sup>*
- р-ряется во мн. орг. р-рителях
- разл-ся *под действием света* и в прис-вии примесей
- *при 150-170°C* разл-ся → VCl<sub>3</sub> + Cl<sub>2</sub>
- *Водородом (H<sup>0</sup>, H<sub>2</sub>) или V мет.* восст-ся до VCl<sub>2</sub>, VCl<sub>3</sub>

## *Тетрахлорид ванадия*

- *С HCl конц.* → Гексахлорванадиевая к-та  $\text{H}_2[\text{VCl}_6]$
- *С HNO<sub>3</sub> конц.*



- *Со щелочами:*



- Пары  $\text{VCl}_4$  *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

$\text{VCl}_3$  – блестящ. фиолет. кристаллы

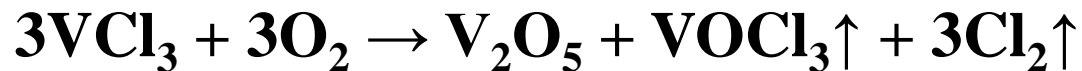
- гигроскопичен (г/г), расплывается на возд.
- плохо р-ряется в воде → **р-р зеленого цвета**,  
из р-ра ↓ кристаллогидрат  $\text{VCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

*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:*

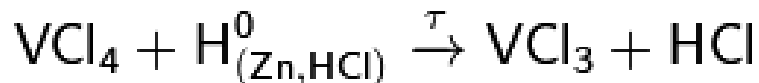
- электролиз суспензии  $V_2O_5$  в разб.  $HCl$



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

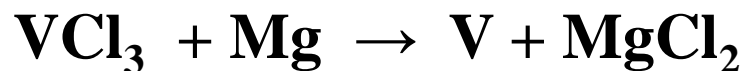


- восст-е  $VCl_4$  атомарным водородом



- восст-е  $VCl_4$  мет. ванадием.

*Применение:* для получения мет. ванадия



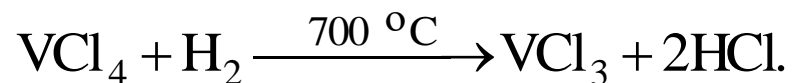
## *Дихлорид ванадия*

$\text{VCl}_2$  – 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)

**VOSO<sub>4</sub>** – 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* VOSO<sub>4</sub>·n H<sub>2</sub>O в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> →

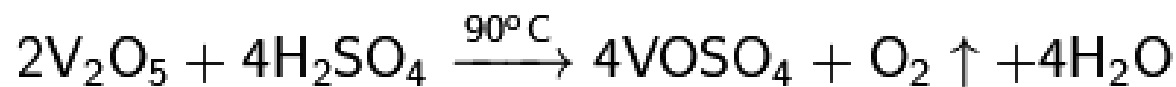
2) **серо-голуб. / серо-зел. VOSO<sub>4</sub>** – *НЕ р-рим в воде !!*

(зигзагообразные цепи из атомов V и O).

*Нерастворимый VOSO<sub>4</sub> при нагрев. с небольшим колич. воды при 130 °C → р-римый VOSO<sub>4</sub>.*

## Сульфаты ванадия (IV)

- *Получают:*



- *Термич. дегидратация* → б/в соль:



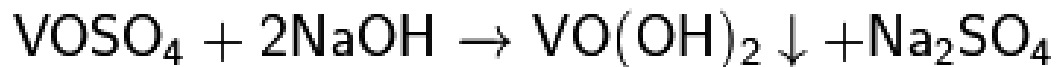


## *Сульфаты ванадия (IV)*

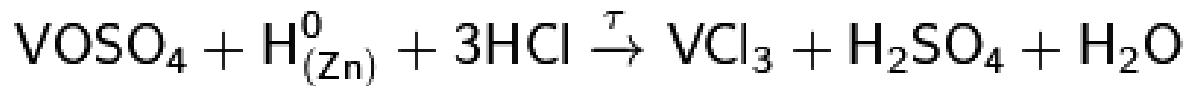
- *С конц. HNO<sub>3</sub>:*



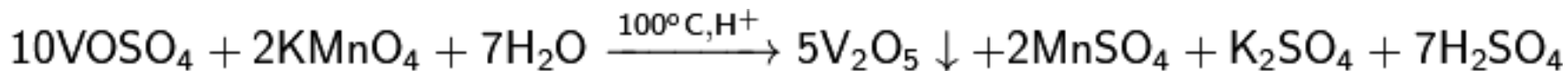
- *Со щелочами:*



- *Восстанавливается – H<sup>0</sup>:*



- *Окисляется – KMnO<sub>4</sub>:*



## 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) устойчивы в водных растворах, окисляются с трудом.

## Сульфаты ванадия (II)

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

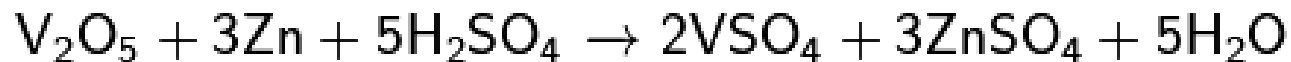
- *Получают:*

- 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 <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Цвет	темно-серый	черный	белый (н.у.)	белый
Плотность, г/см <sup>3</sup>	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