

# ВАНАДИЙ, НИОБИЙ, ТАНТАЛ

## 1. История открытия, распространенность в природе, изотопный состав ванадия, ниобия, тантала

**Ванадий** – элемент V побочной группы периодической системы Д.И. Менделеева с атомным номером 23 и атомной массой  $A = 50,94$ . Впервые ванадий был обнаружен в 1801 г. мексиканским минералогом А.М. дель Рио в мексиканской бурой свинцовой руде и назван по красивому красному цвету нагретых солей эритронием (от греч. erythros – красный). Однако он усомнился в своих выводах и решил, что имеет дело с недавно открытым хромом, поэтому не обнародовал своей находки. В 1830 г. шведский химик Н.Г. Сефстрем обнаружил новый элемент в железной руде из Таберга (Швеция) и назвал его Ванадий в честь древнескандинавской богини красоты Ванадис. (Чуть раньше Г. Сефстрема к открытию этого элемента подошел Ф. Велер. Он исследовал привезенные из Мексики руды (с которыми 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. Таким образом, честь открытия ванадия осталась за Сефстремом.)

Г. Сефстрем выделил из шлака не чистый металл, а твердые и жаростойкие его соединения – карбиды ванадия, порошки черного цвета. Английский химик Г. Роско в 1869 г. получил порошкообразный металлический ванадий восстановлением  $VCl_2$  водородом. Чистый ванадий впервые получен в 1927 г. В промышленном масштабе ванадий добывается с начала 20 века.

Природный ванадий состоит из двух изотопов:  $V^{51}$  (99,75 %) и  $V^{50}$  (0,25 %), последний слабо радиоактивен ( $T_{1/2}=10^{14}$  лет); кроме этого, получены несколько искусственных изотопов. Сечение захвата природной смеси изотопов 4,98 барн.

Содержание ванадия в земной коре составляет  $1,5 \cdot 10^{-2}$  % масс., т.е. близко к содержанию Zn и Ni. Это довольно распространенный, но рассеянный в породах и минералах элемент.

Известно более 65 минералов ванадия, некоторые из них: патронит, сульваний, алант, ванадинит, тюямунит, карнонит и др. Важным промышленным источником ванадия служат титаномагне-титовые железные руды (до 1 % ванадия), осадочные железные руды (ванадия до 0,1 %), а также окисленные медно-свинцово-цинковые руды. Ванадий извлекают как побочный продукт из шлаков доменного производства, при переработке уранового сырья, фосфоритов, бокситов и различных органических отложений (асфальтиты, горючие сланцы). В России месторождения ванадия разрабатываются в Красноярском крае, Оренбургской области; в горе

Качканар на Урале заключено 8 млрд. т железной руды, содержащей ванадий.

#### *Физиологическое действие ванадия*

Соединения ванадия ядовиты, при попадании в организм они могут поражать органы дыхания, пищеварения и кровообращения, нервную систему, вызывать аллергические реакции. При хронической интоксикации люди часто болеют гриппом, пневмонией, гастритом. Предельно допустимая концентрация оксида ванадия в воздухе составляет  $0,1 \text{ мг/м}^3$ , в сточной воде –  $0,1 \text{ мг/л}$ .

**Ниобий** – элемент V побочной группы периодической системы Д.И. Менделеева с атомным номером 41 и атомной массой  $A=92,906$ . Этот элемент был открыт дважды. Первый раз – в 1801 г. английский ученый Ч. Хатчет из минерала колумбита, привезенного в Британский музей из Америки, выделил оксид неизвестного прежде элемента. Новый элемент Хатчет назвал колумбием, отмечая тем самым его заокеанское происхождение.

Через год шведский химик А. Экеберг выделил из колумбита оксид еще одного нового элемента, названного танталом. Сходство соединений Колумбия и тантала было так велико, что в течение 40 лет большинство химиков считало: тантал и колумбий – один и тот же элемент.

В 1844 г. немецкий 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 элемент, образующий второй окисел, ниобием по имени Ниобы, дочери мифологического мученика Тантала. Розе, как и Хатчет, не сумел получить этот элемент в свободном состоянии.

Металлический ниобий впервые был получен лишь в 1866 г. шведским ученым Бломстрандом при восстановлении хлорида ниобия водородом. В конце XIX в. были найдены еще два способа получения этого элемента. Сначала Муассан получил его в электропечи, восстанавливая оксид ниобия углеродом, а затем Гольдшмидт сумел восстановить тот же элемент алюминием. В чистом виде ниобий был впервые получен в 1907 г. Болтоном. В промышленных масштабах его начали выпускать в конце 30-х годов XX столетия.

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

Ниобий имеет один природный изотоп  $\text{Nb}^{93}$ , получен ряд искусственных изотопов. Сечение захвата тепловых нейтронов природного

ниобия равно 1,15 барн. Среднее содержание ниобия в земной коре  $2 \cdot 10^{-3}$  % масс\*. Известно 23 минерала ниобия и около 130 других минералов, содержащих его повышенные количества, это в основном сложные и простые оксиды. В минералах Nb связан с редкоземельными элементами и с Ta, Ti, Ca, Na, Th, Fe, Ba (тантало-ниобаты, титанаты и других). Из шести промышленных минералов наиболее важны пирохлор и колумбит; важное значение имеют россыпи танталониобатов. В России промышленные месторождения ниобия находятся на Кольском полуострове.

**Тантал** – элемент V побочной группы периодической системы Д.И. Менделеева с атомным номером 73 и атомной массой  $A=108,948$ .

Элемент открыт в 1802 году шведским химиком А. Г. Экебергом; назван по имени героя древнегреческой мифологии Тантала, осужденного на вечную жажду, что отражает трудности, встретившиеся при растворении оксида тантала. По физико-химическим свойствам тантал очень близок к ниобию, поэтому долгое время их принимали за один и тот же элемент. Впервые металлический тантал в виде порошка получил Муассан восстановлением пентаоксида тантала  $Ta_2O_5$  углеродом в электрической печи, но этот продукт не был чистым танталом, порошок содержал 0,5% углерода. Чистый компактный пластичный металл ученые смогли получить лишь в XX в. Первым это сделал немецкий химик фон Болтон в 1903 г. В промышленном масштабе начали производить в 1922 году (США).

В природе находится в виде двух изотопов: стабильного  $Ta^{181}$  (99,99 %) и радиоактивного  $Ta^{180}$  (0,012 %;  $T_{1/2}=10^{12}$  лет). Из искусственно полученных радиоактивный  $Ta^{182}$  ( $T_{1/2}=115,1$  сут) используют как радиоактивный индикатор.

Кларк тантала составляет  $2,5 \cdot 10^{-4}$  % масс. Известно 17 собственных минералов тантала и более 60 танталсодержащих минералов; все они образовались в связи с магматической деятельностью (танталит, колумбит, лопарит, пирохлор и другие). В минералах тантал находится совместно с ниобием вследствие сходства их химических свойств.

## 2. Применение ванадия, ниобия, тантала

### 2.1 Применение ванадия

Основным потребителем ванадия является черная металлургия (95 %), где он используется в виде феррованадия. Это один из активных раскислителей и наиболее эффективный легирующий элемент. Он способствует повышению прочности, вязкости, сопротивлению усталости и износоустойчивости сталей. Благоприятные ядерные свойства в сочетании с

---

\* В конце XX в. в Африке были открыты несколько богатых ниобием месторождений, что позволяет говорить о более высоком значении кларка этого элемента.

высокой температурой плавления, пластичностью и коррозионной устойчивостью при высокой температуре делают его ценным конструкционным материалом для ядерных реакторов. Соединения ванадия используются в химической промышленности в качестве катализаторов, например, при крупнотоннажном производстве  $H_2SO_4$ , а также в некоторых органических синтезах; применяются также в сельском хозяйстве, медицине, текстильной, лакокрасочной, резиновой, керамической промышленности.

## **2.2 Применение ниобия**

Применение и производство ниобия быстро выросло во второй половине 20-го века, что обусловлено сочетанием таких его свойств, как тугоплавкость, малое сечение захвата тепловых нейтронов, способность образовывать жаропрочные, сверхпроводящие и др. сплавы, высокая коррозионная стойкость, геттерные свойства, низкая работа выхода электронов, хорошие обрабатываемость давлением на холоду и свариваемость. Основные области применения ниобия: ракетостроение, авиационная и космическая техника, радиотехника, электроника, химическое аппаратостроение, атомная энергетика.

Из чистого ниобия или его сплавов изготавливают 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 другие металлы, в том числе уран. Его применяют в криотронах – сверхпроводящих элементах вычислительных машин, а станнид  $Nb_3Sn$  и сплавы Nb с Ti и Zr – для изготовления сверхпроводящих соленоидов. Nb и сплавы с Ta во многих случаях заменяют Ta, что даёт большой экономический эффект (Nb дешевле и почти вдвое легче, чем Ta). Феррониобий вводят в нержавеющие хромоникелевые стали для предотвращения их межкристаллитной коррозии и разрушения и в стали других типов для улучшения их свойств.

Высокая коррозионная стойкость ниобия позволила использовать его в медицине. Ниобиевые нити не вызывают раздражения живой ткани и хорошо сращиваются с ней; восстановительная хирургия успешно использует такие нити для сшивания порванных сухожилий, кровеносных сосудов и даже нервов.

Применяют и соединения ниобия, например  $Nb_2O_5$  – как катализатор в химической промышленности; в производстве огнеупоров, керметов, специальных стекол. Нашли применение нитрид, карбид ниобия, ниобаты.

### 2.3 Применение тантала

Использование тантала основано на его хорошей пластичности и прочности, способности деталей свариваться между собой, тугоплавкости и высокой коррозионной устойчивости при умеренных температурах, геттерных свойствах при высоких температурах, высоким коэффициентом теплопередачи, особых диэлектрических характеристик анодной окисной пленки тантала и способности тантала не взаимодействовать с живой тканью организма. Живая ткань не отторгает тантал.

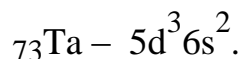
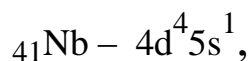
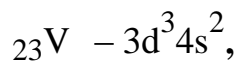
Тантал применяется во многих сплавах, действуя также, как и ниобий. Наиболее важными областями применения тантала являются электронная техника и химическое машиностроение. Особенно большое значение приобрело применение тантала для изготовления электролитических конденсаторов взамен алюминиевых. Малогабаритные танталовые конденсаторы широко применяются в схемах с полупроводниковыми приборами. Тантал – важнейший металл для изготовления анодов мощных генераторных ламп.

Танталовые теплообменники, нагреватели, конденсаторы, трубопроводы широко применяют при производстве соляной, серной, азотной и др. кислот. Тантал используют и на предприятиях атомной промышленности. Из него изготавливают лабораторную посуду, фильтры в производстве искусственных волокон. Представляет интерес возможность использования тантала в теплообменниках с жидкими металлами в атомно-энергетических системах.

В восстановительной хирургии листы, фольгу, проволоку из тантала применяют для скрепления костей, нервов, наложения швов, возмещения мышц и пр.

### 3. Общая характеристика ванадия, ниобия, тантала

Ванадий, ниобий и тантал – элементы побочной подгруппы V группы периодической таблицы элементов Д.И. Менделеева; они относятся к d-элементам. Их электронные формулы:



Несмотря на то, что внешние электронные оболочки ниобия и тантала различаются, они химически очень сходны, хотя и не так близко, как цирконий и гафний. Главная причина этого – близость атомных и ионных радиусов, обусловленная лантаноидным сжатием между ними. Для всех элементов характерна степень окисления +5. При образовании таких соединений их атомы отдают свои s- и d-электроны и получается устойчивая электронная конфигурация благородного газа.

Высшие оксиды всех этих элементов имеют преимущественно кислотный характер, ослабляющийся от V к Ta. В этом же направлении уменьшается способность соответствующих соединений к гидролизу.

Известны также соединения со степенями окисления +2, +3, +4, устойчивость которых при переходе от V к Ta сильно уменьшается. В степенях окисления +5 и +4 они не образуют простых катионов, т.к. отрыв четырех или пяти электронов требует большой затраты энергии (см. табл. 1).

Таблица 1

Свойства V, Nb, Ta

Свойства	V	Nb	Ta
1. Атомный номер Z	23	41	73
2. Атомная масса	50,94	90,91	180,95
Атомный объем, см <sup>3</sup> /г-атом	9,1	7,32	10,9
3. Распространенность в земной коре, % масс.	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
4. Плотность, г/см <sup>3</sup>	6,11	8,57	16,50
5. Температура плавления, °C	1920	2469	2997
6. Температура кипения, °C	3400	4840	5920
7. Атомный радиус, Å	1,31	1,47	1,46
8. Ионный радиус, Å:			
Me <sup>2+</sup>	0,79	–	–
Me <sup>3+</sup>	0,64	0,72	0,72
Me <sup>4+</sup>	0,58	0,68	0,68
Me <sup>5+</sup>	0,54	0,64	0,64
9. 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
10. 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
11. Сечение захвата тепловых нейтронов, барн	4,98	1,15	5,1

Для ванадия характерно очень большое разнообразие соединений (по мнению некоторых авторов, ванадий по числу соединений уступает только углероду). Ионы V(II) малоустойчивы в растворах, они восстанавливают даже ионы водорода. Соединения V(III) тоже сильные восстановители. Соединения V(V) – сильные окислители, но только в кислых растворах. В

щелочных растворах они устойчивы. Растворы солей V(II) фиолетовые, V(III) – зеленые, V(IV) – синие, V(V) – бесцветные, светло-желтые или оранжевые. Во всех степенях окисления ванадий, как правило, имеет координационное число 6. В степенях окисления (IV) и (V) образуются также соединения с к.ч. 4 (например, в мета-, ди- и ортованадатах), 5 и 8.

Для ниобия и тантала вследствие неустойчивости низших степеней окисления, а также нерастворимости пентаоксидов, химия водных растворов относительно бедна. Близость конфигураций внешних электронных оболочек и ионных радиусов  $M^{5+}$  ниобия и тантала является причиной близости свойств и подобия кристаллических структур однотипных соединений. Однако соединения тантала в большей мере обладают основными свойствами (соединения ниобия легче гидролизуются), комплексные соединения тантала с органическими лигандами устойчивее одноименных соединений ниобия и т.д.

#### **4. Физические свойства ванадия, ниобия, тантала**

V, Nb и Ta – тяжелые тугоплавкие металлы. В чистом состоянии они пластичны и легко поддаются механической обработке, при загрязнении же кислородом, азотом, водородом, углеродом и т.д. они становятся твердыми и хрупкими. Кристаллизуются в объемно-центрированной кубической решетке, парамагнитны. Обладают высокими механическими свойствами.

#### **5. Химические свойства ванадия, ниобия, тантала**

При низких температурах, особенно в компактном состоянии, металлы отличаются большой химической стойкостью, особенно ниобий и тантал.

Ванадий начинает окисляться на воздухе выше 300 °С, при 600–700 °С окисление идет очень быстро с образованием относительно легкоплавкого (660 °С)  $V_2O_5$ . Ниобий и тантал при 300–450 °С окисляются с образованием плотных оксидных пленок. При температурах выше 1500 °С для Nb и 1700 °С для Ta скорость окисления растет вследствие испарения оксидов с поверхности металлов. При температуре 600 °С Nb и Ta взаимодействуют с парами воды с образованием оксидов и выделением водорода.

При нагревании, особенно в тонкодисперсном состоянии, металлы энергично взаимодействуют с кислородом, хлором, серой. Химическая активность от V к Ta уменьшается.

Ванадий реагирует с плавиковой и азотной кислотами, смесью азотной и соляной кислот, при нагревании – с концентрированной серной. С соляной кислотой почти не реагирует. Расплавы щелочей в присутствии кислорода воздуха разрушают ванадий с образованием ванадатов.

Ванадий, особенно дисперсный, при нагревании поглощает водород, азот, реагирует с аммиаком с образованием нитридов, взаимодействует с углеродом и углеродсодержащими газами, образуя карбид. При нагревании реагирует с галогенами. Расплавленный ванадий очень

реакционноспособен. Сравнительно устойчивы к нему тигли из  $\text{BeO}$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{CeS}$ .

Ванадий, ниобий и тантал образуют с водородом твердые растворы, а ниобий и тантал – очень хрупкие гидриды, которые используются для перевода компактных металлов в порошки (гидрирование, измельчение, дегидрирование термическим разложением соединений при  $800^\circ\text{C}$  в высоком вакууме).

Ниобий и тантал с фтором реагируют при комнатной температуре, с другими галогенами – при нагревании выше  $200^\circ\text{C}$ . Ниобий стоек во многих кислотах и растворах солей. На него не действует царская водка, соляная и серная кислота при  $20^\circ\text{C}$ , азотная, ортофосфорная, хлорная кислоты, раствор  $\text{NH}_3$  и многие другие органические и неорганические вещества. Ниобий растворяют плавиковая кислота, ее смесь с азотной кислотой и щелочи.

Тантал чрезвычайно устойчив к действию азотной, азотистой, соляной, серной, хлорной, органических кислот, царской водке, пероксиду водорода, хромовой смеси, растворов солей  $\text{Al}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$  и пр. Инертность обусловлена присутствием на тантале самозалечивающейся пленки  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Поэтому разрушают тантал только те реагенты, которые реагируют с  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  или проникают через нее. К таким реагентам относятся  $\text{F}_2$ ,  $\text{HF}$ , кислые растворы, содержащие  $\text{F}'$ , смесь плавиковой и азотной кислот, триоксид серы, растворы и расплавы щелочей. В концентрированных растворах щелочей ниобий и тантал охрупчиваются вследствие насыщения металлов водородом, это используется в технологии для превращения металлов в порошки.

Ванадий, ниобий и тантал устойчивы к расплавам легкоплавких металлов, используемых в качестве теплоносителей в энергетических установках.

Получают металлы металлотермическим (или карботермическим) путем – восстановлением оксидов или галогенидов.

Высокая температура плавления, коррозионная стойкость в агрессивной среде, способность упрочняться за счет образования твердых растворов и соединений делают их ценной основой для создания высокопрочных, жаропрочных, коррозионностойких сплавов.

## **6. Соединения ванадия, ниобия, тантала**

### **6.1. Соединения ванадия с кислородом**

#### *Оксиды ванадия*

Ванадий образует следующие оксиды:  $\text{VO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ , кроме того, известно несколько нестехиометрических оксидов ванадия ( $\text{V}_3\text{O}_5$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{V}_3\text{O}_7$ ). Некоторые свойства этих оксидов приведены в табл. 2.



Свойства важнейших оксидов ванадия

Свойство	VO	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	VO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Область гомогенности	0,85–1,24	1,44–1,65	1,995–2,02	2,48–2,50
Кристаллическая решетка	кубич.	гексагон.	монокл.	ромбич.
Цвет	серый	черный	черно-синий	красный
Плотность, г/см <sup>3</sup>	5,76	4,87	4,34	3,36
Температура плавления, °С	1790	1957	1542	678
– ΔН <sub>298</sub> <sup>0</sup> , ккал/моль	103	291	170	372

С увеличением степени окисления ванадия основные свойства оксидов ослабляются, а кислотные – усиливаются. Соответственно уменьшается устойчивость растворов соответствующих солей к гидролизу. Низшие оксиды, обладающие широкими областями гомогенности, имеют характер фаз внедрения и обладают металлической проводимостью.

**Моноксид ванадия VO** – светло-серые с металлическим блеском кристаллы. Не растворим в воде, с разбавленными растворами дает бледно-голубые или фиолетового цвета растворы. Сильный восстановитель. Получается в вакууме при высоких температурах восстановлением V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ванадием или восстановлением VOCl<sub>3</sub> водородом.

**Полуторный оксид ванадия V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** – блестящие черные кристаллы. В кислотах, за исключением кипящей HNO<sub>3</sub>, растворим слабо.

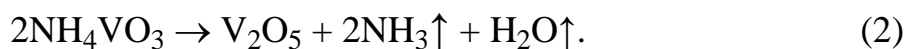
**Диоксид ванадия VO<sub>2</sub>** (иногда V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) – сине-голубые кристаллы. Гигроскопичен, на воздухе медленно окисляется. В кислых растворах образует иона ванадила VO<sup>2+</sup>, его растворы имеют светло-синюю окраску. При растворении в щелочах образует ванадиты R<sub>2</sub>O·xVO<sub>2</sub>. Диоксид ванадия может быть получен окислением на воздухе V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или восстановлением V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Пентаоксид диванадия V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** – красные или красно-желтые кристаллы. Пентаоксид ванадия является конечным продуктом окисления металлического ванадия, плавится при 660°С, выше 700°С заметно испаряется с одновременной частичной диссоциацией:



полностью переходит в VO<sub>2</sub> при 1125°С. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> незначительно растворим в воде (~0,4 г/л) и легко образует коллоидные растворы. Водный раствор окрашен в желтый цвет и имеет кислую реакцию. В кислотах V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

растворяется лучше с образованием сложных комплексных кислот. Легко растворяется в щелочах с образованием ванадатов. Чистый оксид может быть получен прокаливанием метаванадата аммония ниже температуры плавления  $V_2O_5$  с последующей выдержкой оксида в струе кислорода при 400–500 °С:



Технический плавленный  $V_2O_5$  используется для производства феррованадия FeV. Служит катализатором при производстве серной кислоты контактным способом и при органическом синтезе. На живые организмы  $V_2O_5$  действует как сильный яд.

Оксиды ванадия используются в стекольном производстве; окрашенные ими стекла адсорбируют УФ-лучи. Входят в состав глазурей для покрытия фарфора и гончарных изделий.

### *Ванадаты*

Ванадаты – соли ванадиевых кислот, производных  $V_2O_5$ . В свободном виде ванадиевые кислоты не выделены. Состав осажденных ванадатов зависит от pH среды, концентрации исходных растворов и времени, в течение которого они находились в контакте с маточным раствором. Известно большое число ванадатов с различными соотношениями  $Me_2O:V_2O_5$  от 4:1 до 1:4. Например, ортованадаты  $3Na_2O \cdot V_2O_5$  ( $Na_3VO_4$ ) образуется 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 слабокислых растворов выделен ряд ванадатов с соотношением  $Na_2O:V_2O_5 < 1$ . Причиной такого разнообразия ванадатов является исключительная чувствительность ванадат-ионов к характеру среды и легкий переход одного вида ванадат-иона в другой. Присущий растворам метаванадатов желтый цвет обусловлен, по-видимому, наличием ассоциированных ионов  $3VO_3^- \leftrightarrow (V_3O_9)^{3-}$ . При повышении кислотности обычно возрастает сложность поливанадатов; в конечном итоге из растворов выпадает пентаоксид.

Наиболее практически важны и устойчивы метаванадаты. Хорошо растворимы в воде и устойчивы метаванадаты щелочных металлов и магний. Они могут быть получены осаждением из растворов или сплавлением  $V_2O_5$  с оксидами. Ванадий часто выделяют из растворов в виде труднорастворимых ванадатов Ca, Fe, Pb.

В производстве стремятся выделить  $Ca(VO_3)_2$  как наиболее богатое ванадием соединение. Ванадат кальция используют для выплавки феррованадия. Метаванадат аммония осаждают из растворов ванадата натрия и хлорида аммония в присутствии гидроксида аммония:



он служит исходным веществом для получения других соединений ванадия.

## 6.2. Галогениды ванадия

Ванадий с галогенами дает ряд галогенидов и оксогалогенидов, в которых он проявляет степени окисления +2, +3, +4 и +5. Пентагалогенид ванадий образует только со фтором ( $\text{VF}_5$ ), с другими галогенами – ди-, три- и тетрагалогениды (кроме иодида):  $\text{VHal}_2$ ,  $\text{VHal}_3$ ,  $\text{VHal}_4$ . Некоторые свойства галогенидов ванадия приведены в табл. 3.

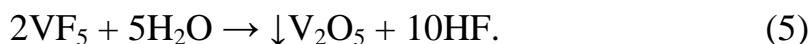
Таблица 3

Свойства галогенидов ванадия

Галогенид	Цвет	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	$-\Delta H_{298}^0$ , ккал/моль
$\text{VF}_3$	зеленый	3,36	1410	1427	–
$\text{VF}_4$	желто-бурый	2,97	325 (разлагается)	–	337
$\text{VF}_5$	бесцветн.	2,18	19,5	48,3	342
$\text{VCl}_2$	зеленый	3,23	1350 (разл.)	1000 (возг.)	110
$\text{VCl}_3$	розовый	3,00	–20,5	425 (возг.)	139
$\text{VCl}_4$	коричнево-красный	1,82	–20 (–26)	152	136
$\text{VBr}_3$	черно-зеленый	4,00	180 (разл.)	–	106,5
$\text{VI}_2$	розовый	5,44	–	927	61
$\text{VI}_3$	темно-коричн.	5,20	–	–	67

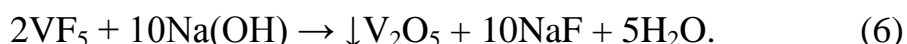
Высшие галогениды ванадия летучи, легко гидролизуются водой. Низшие галогениды тугоплавки, малолетучи, устойчивы по отношению к воде.

**Пентафторид ванадия  $\text{VF}_5$**  получается взаимодействием V и  $\text{F}_2$  при 300 °С, легко гидролизуется водой:



Разъедает стекло.

Разлагается щелочами:



Склонен к образованию комплексных соединений, например  $\text{TiVF}_6$ . При растворении на холоду (0 °С) в концентрированной плавиковой кислоте образуется гидроксофторванадиевая кислота  $\text{H}[\text{V}(\text{OH})_2\text{F}_4]$ .

Получают пентафторид ванадия действием фтора на металлический ванадий при 300 °С или в результате реакции диспропорционирования тетрафторида при 600 °С.

**Тетрафторид ванадия VF<sub>4</sub>** получают действием фтороводорода на тетрахлорид ванадия при нагревании:



Чрезвычайно гигроскопичное вещество, легко гидролизуется:

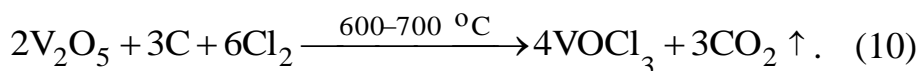


Получают VF<sub>4</sub> при нагревании:



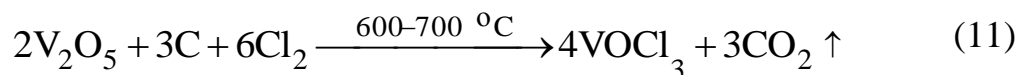
VOF<sub>2</sub> с фторидами ряда металлов дает комплексные соли, главным образом M<sub>2</sub>[VOF<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O].

**Оксохлорид ванадия VOCl<sub>3</sub>** – прозрачная подвижная жидкость желтого цвета, t<sub>кип</sub>=127 °С. Получается из кислородсодержащих соединений ванадия хлорированием только в присутствии восстановителя (угля или кокса) по реакции:



VOCl<sub>3</sub> устойчив в сухом воздухе, с кислородом не взаимодействует до 400 °С, во влажном воздухе гидролизуется. В воде растворяется с частичным гидролизом, в водных растворах происходит восстановление до V(IV). Растворяет хлор; с хлоридами щелочных металлов и аммония образует тетрахлороксованадаты (IV) с выделением хлора.

Получают оксотрихлорид ванадия хлорированием его кислородсодержащих соединений в присутствии восстановителя (угля или кокса):



**Тетрахлорид ванадия VCl<sub>4</sub>** – красно-коричневая вязкая маслянистая жидкость, на воздухе дымит, растворяется во многих органических растворителях; в воде и во влажном воздухе гидролизуется:



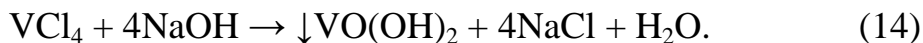
В горячей воде (100°С) гидролизуется с образованием синих растворов, в которых присутствует в виде иона [V(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>O]<sup>2+</sup>.

Разлагается под действием света и в присутствии примесей. При нагревании до 150-170 °С разлагается на хлор и трихлорид. Водородом или металлическим ванадием восстанавливается до низших хлоридов.

С концентрированной соляной кислотой образует гексахлорванадиевую кислоту H<sub>2</sub>[VCl<sub>6</sub>]. В концентрированной азотной кислоте гидролизуется:



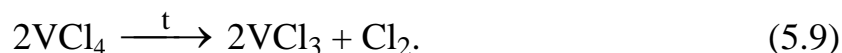
Щелочами разлагается:



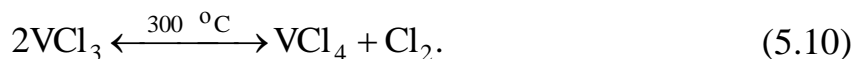
При действии паров тетрахлорида ванадия на хлориды щелочных металлов (кроме Li и Na) образуются хлорованадаты (IV).

Получают тетрахлорид ванадия хлорированием феррованадия или оксидов ванадия в присутствии восстановителя или действием хлора на металл.

Трихлорид ванадия  $\text{VCl}_3$  получают термическим разложением (диссоциацией) тетрахлорида:



Он гигроскопичен, хорошо растворяется в воде с образованием раствора зеленого цвета, из которого выделяется кристаллогидрат  $\text{VCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . При обезвоживании кристаллогидрата протекает интенсивный гидролиз. При нагревании в инертной атмосфере диспропорционирует:



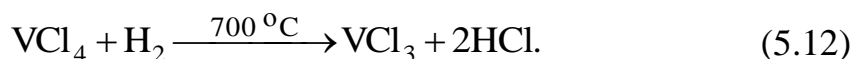
При нагревании на воздухе выше  $250^\circ\text{C}$  окисляется с образованием летучего оксохлорида:



При сплавлении с хлоридами щелочных металлов  $\text{VCl}_3$  образует соединения  $\text{M}_3\text{VCl}_6$ .

$\text{VCl}_3$  применяется для получения металлического ванадия.

Дихлорид ванадия  $\text{VCl}_2$  – очень сильный восстановитель. Получают его восстановлением тетрахлорида:



Бромиды и оксобромиды ванадия напоминают по свойствам аналогичные по составу хлориды, но менее устойчивы.

Иодиды ванадия  $\text{VI}_2$  и  $\text{VI}_3$  могут быть получены синтезом из элементов. Растворимы в воде, из растворов кристаллизуются в виде гексагидратов. При нагревании на воздухе окисляются с выделением иода.  $\text{VI}_3$  при нагревании в вакууме выше  $400^\circ\text{C}$  диссоциирует на  $\text{VI}_2$  и иод. В свою очередь пары  $\text{VI}_2$  при температуре  $\sim 800^\circ\text{C}$  разлагаются на ванадий и иод. Иодиды ванадия являются промежуточными продуктами при рафинировании ванадия иодидным методом.

### 6.3. Сульфаты ванадия

Ванадий образует сульфаты, в которых он проявляет степени окисления +2, +3, +4, +5.

Сульфаты ванадия (V). При растворении в серной кислоте  $V_2O_5$  в равновесии с кислотой находятся аморфные гидраты этого оксида; при больших концентрациях кислоты образуются сульфатные соединения  $V_2O_3(SO_4)_2 \cdot nH_2O$  и  $V_2O_3(HSO_4)_4 \cdot nH_2O$ , которые гидролизуются водой. В концентрированных сернокислых растворах обнаружены комплексы  $[V(HSO_4)_2]^{4+}$  и  $VO(HSO_4)_3$ , в разбавленных – комплексы  $[VO_2SO_4]^-$  и  $[VO_2(HSO_4)_2]^{2-}$ . Сернокислые растворы ванадия (V) легко восстанавливаются до (IV), при этом растворы становятся синими.

Сульфаты ванадия (IV) и их гидраты существуют двух типов. Первый – соединения зеленого или сине-зеленые соединения, хорошо растворимые в воде. Их структура содержит прямые цепи  $\dots O=V \dots O=V \dots$ . Второй тип – соединения серого или серо-голубого цвета, нерастворимые или малорастворимые в воде; в их структуре имеются зигзагообразные цепи из атомов ванадия и кислорода.

Нерастворимый сульфат ванадила  $VOSO_4$  получается при нагревании кристаллогидратов или кислого сульфата с концентрированной серной кислотой до  $260^\circ C$ . Нагревание с небольшим количеством воды при  $130^\circ C$  переводит его в растворимую форму.

В сернокислотных растворах ванадий (IV) присутствует как в виде катионов  $VOHSO_4^+$ , так и в виде анионов  $VO(SO_4)_2^{2-}$ . Этим анионам отвечают двойные сульфаты (оксодисульфатованадаты)  $M_2^+[VO(SO_4)_2]$ . Известны также двойные сульфаты типа  $K_2[(VO)_2(SO_4)_3]$  – производные диоксотрисульфатодиванадиевой кислоты, которая кристаллизуется из концентрированных сернокислых растворов.

Сульфаты ванадия (III) также известны двух видов. Так,  $V_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$  может быть серо-фиолетового или зеленого цвета. Известно два ряда гидратов сульфатованадиевой кислоты  $HV(SO_4)_2$  и ее производных – квасцов типа  $KV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . Сульфатные соединения ванадия (III) устойчивы в водных растворах, окисляются с трудом.

Сульфаты ванадия (II) могут быть получены электролитическим восстановлением сернокислых растворов ванадия (V), легко окисляются. Из растворов кристаллизуется кристаллогидрат  $VSO_4 \cdot 7H_2O$ , с сульфатами щелочных металлов образует малорастворимые двойные соли типа  $M_2V(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , более устойчивые к окислению.

#### **6.4. Фосфаты ванадия**

Фосфаты ванадия (V). Ванадий (V) образует фосфаты различного состава и структуры. При растворении  $V_2O_5$  в ортофосфорной кислоте при комнатной температуре образуется фосфат  $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ . При растворении его в воде ( $\sim 6$  г/л по  $V_2O_5$ ) образуется смесь фосфорной и декаванадиевой

кислот. В разбавленных фосфорнокислых растворах ванадий (V) присутствует в основном в виде комплекса  $[\text{VO}_2(\text{HPO}_4)_2]^{3-}$ . В присутствии фосфатов щелочных металлов образуются фосфатованадаты типа  $\text{M}_2(\text{VO}_2)\text{PO}_4$ .

Фосфаты ванадия (IV). В кислых фосфатсодержащих растворах ванадия (IV) обнаружены комплексы  $\text{VO}(\text{HPO}_4)$  и  $\text{VO}(\text{HPO}_4)_2^{2-}$ . Фосфатные соединения V(IV) менее устойчивы по сравнению с комплексами ванадия (V) и (III). Известен дигидрофосфат  $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  –растворимое соединение. При его прокаливании образуется нерастворимый в воде  $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$ . Двойные фосфаты (например  $\text{K}_2(\text{VO})_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) хорошо растворимы.

Фосфаты ванадия (III). При растворении металлического ванадия в фосфорной кислоте при нагревании образуется желто-зеленый дигидрофосфат  $\text{V}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ . Взаимодействием оксидов ванадия с этим дигидрофосфатом аммония можно получить другие фосфаты ванадия (III), аналогичные фосфатам Al (III) и Fe (III). При нагревании на воздухе фосфаты V (III) не окисляются. Известно, что фосфат-ионы стабилизируют низшие степени окисления ванадия.

## 6.5. Соединения ниобия с кислородом

### Оксиды ниобия

В системе ниобий–кислород помимо твердого раствора  $\text{O}_2$  в Nb установлены оксиды, в которых ниобий проявляет различные степени окисления:  $\text{NbO}$ ,  $\text{NbO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , а также большое количество нестехиометрических оксидов. Составы оксидов ниобия до настоящего времени являются предметом исследований и дискуссий. Растворимость кислорода в ниобии увеличивается с 0,24 % масс. (1,4 % ат.) при температуре выше 75 °С до 1 % масс. (5,5% ат.) при 1100 °С.

Таблица 5.4

Свойства важнейших оксидов ниобия

Свойство	NbO	NbO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Цвет	темно-серый	черный	белый (н.у.)
Плотность, г/см <sup>3</sup>	7,26	4,34	4,6 5 (α-фаза)
Температура плавления, °С	1935	2080	1490
– ΔH <sub>298</sub> <sup>0</sup> , ккал/моль	109	193,5	453,5

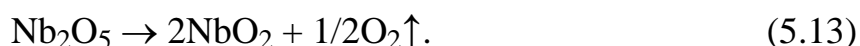
Моноксид ниобия NbO – серый порошок, сплавленный в слиток

обладает металлическим блеском и электропроводностью металлического типа. При 1700 °С в вакууме начинает испаряться с заметной скоростью, которая особенно возрастает при повышении температуры до 2300–2350 °С, что используют для вакуумного рафинирования ниобия от кислорода электронно-лучевой плавкой или спеканием. Достаточно стабилен на воздухе, при нагревании взаимодействует с кислородом с образованием пентаоксида ниобия. Получают NbO взаимодействием металла с NbO<sub>2</sub> при 1700 °С в аргоне или восстановлением пентаоксида водородом при 1300–1700 °С.

Диоксид ниобия NbO<sub>2</sub> – порошок черного цвета, является полупроводником. Как и NbO, при нагревании на воздухе переходит в высший оксид. Получают диоксид восстановлением пентаоксида водородом при 800–1000 °С, взаимодействием Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с металлом и термической диссоциацией Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при 1150 °С в аргоне.

Пентаоксид ниобия Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> имеет три полиморфные модификации: низкотемпературную (Т, γ), среднетемпературную (М, β) и высокотемпературную (Н, α). Все три фазы существуют при атмосферном давлении, наиболее термодинамически стабильна α-фаза. Она может быть получена нагреванием металла, карбида, нитрида или гидрати-рованного оксида на воздухе при температуре выше 1100 °С в виде достаточно больших монокристаллов. Белый порошок α-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> постепенно желтеет при нагревании, при охлаждении желтая окраска исчезает.

При повышенных температурах пентаоксид ниобия незначительно диссоциирует:



Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> нерастворим в воде и почти нерастворим в минеральных кислотах, исключая HF. С Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> образует непрерывный ряд твердых растворов.

Получают пентаоксид различными способами:

- «сжиганием» на воздухе или в кислороде металлов, низших оксидов, карбида, нитрида или хлоридов ниобия;
- термическим разложением гидратированного оксида Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O;
- гидролизом (водным или паровым) высшего хлорида или оксохлорида и последующим термическим разложением образующегося гидратированного пентаоксида.

Используется Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, как промежуточный продукт при переработке рудных концентратов в результате прокаливания на воздухе гидроксида ниобия, а также окислением металла, карбидов и пр.

#### *Гидроксид ниобия*

Гидратированный оксид ниобия Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·xH<sub>2</sub>O – слабая ниобиевая кислота, полностью обезвоживается при >400 °С; растворима в



концентрированной HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, но вновь выпадает в осадок при разбавлении растворов; хорошо растворима в HF и растворе KOH; образует комплексы с H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и винной кислотами.

В технологии Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·xH<sub>2</sub>O получают как промежуточный продукт в результате нейтрализации кислых растворов (HF, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) растворами гидроксида аммония при гидролизе растворов NbCl<sub>5</sub> и NbOCl<sub>3</sub> и пр. Недостатком метода жидкофазного гидролиза пентахлорида ниобия является то, что образуются труднофильтруемые гелеобразные осадки, часто загрязненные примесями из-за своей высокой сорбционной способности.

### *Ниобаты*

К важнейшим ниобатам относятся метаниобаты MeNbO<sub>3</sub>, ортониобаты Me<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>, соли типа Me<sub>5</sub>NbO<sub>5</sub>. Ортониобаты и соли Me<sub>5</sub>NbO<sub>5</sub> растворяются в воде с одновременным гидролитическим разложением, приводящим к образованию сложных акваполиниобатов различного состава: 4Me<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·3Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O, Me<sub>2</sub>O·6Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O.

Метаниобаты щелочных металлов плохо растворимы в воде, растворимость увеличивается с ростом ионного радиуса катиона щелочного металла. Метаниобаты щелочных и щелочно-земельных металлов термически прочны и нелетучи при высоких температурах (1200 °C). Однако в вакууме KNbO<sub>3</sub> и NaNbO<sub>3</sub> при 400–800 °C выделяют кислород; при 800–1200 °C выделяется свободный щелочной металл, а остаток состоит, главным образом, из NbO<sub>2</sub>.

Ниобаты получают сплавлением Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с оксидами, карбонатами щелочных и щелочноземельных элементов или при обработке гидроксида ниобия щелочными растворами при 150–200 °C. В технологии ниобия и тантала ниобаты образуются при разложении рудных концентратов. При pH≥2–3 из растворов выкристаллизовываются ниобаты с соотношением Me<sub>2</sub>O:Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 4:3; при pH=13–9 это соотношение равно 7:6 и при pH = 9–5 выделяется метаниобат 3Me<sub>2</sub>O·3Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O, который при прокаливании переходит в MeNbO<sub>3</sub>.

Из некоторых ниобатов изготавливают конденсаторы и пьезоэлектрические преобразователи.

### **6.6. Галогениды ниобия**

С галогенами ниобий образует большое количество галогенпроизводных: это пента-, тетра-, три- и дигалогениды, низшие галогениды нестехиометрического состава, а также разнообразные оксогалогениды. По химическим свойствам фториды ниобия существенно отличаются от других его галогенидов.

Пентафторид ниобия NbF<sub>5</sub> – расплывающийся и дымящийся на воздухе

бесцветные кристаллы;  $t_{\text{пл}} = 76\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 225\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta H_{298}^0 = 370$  ккал/моль. Выше температуры кипения восстанавливается водородом до голубого низшего фторида. Кислород ниже  $t_{\text{кип}}$  на  $\text{NbF}_5$  не действует. Во влажном воздухе гидролизуется, водой разлагается:



Получают пентафторид действием  $\text{F}_2$  или  $\text{ClF}_3$  на металл при 250–300  $^{\circ}\text{C}$ , взаимодействием  $\text{NbCl}_5$  с безводным фтороводородом. При растворении  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в концентрированной плавиковой кислоте образуется оксофторид ниобия:

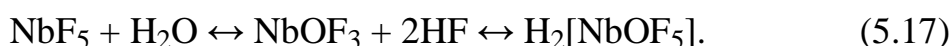


Термическое разложение  $\text{NbO}_2\text{F}$  при температурах от 600 до 1200  $^{\circ}\text{C}$  сопровождается гидролизом и приводит к образованию  $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ ; конечным продуктом разложения является  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

При внесении  $\text{NbF}_5$  в концентрированную плавиковую кислоту образуется гептафторониобиевая кислота:

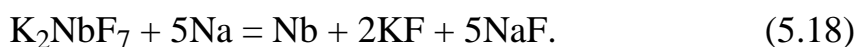


При концентрации плавиковой кислоты ниже 7 % идет гидролиз:



При добавлении в плавиковокислый раствор солей калия в зависимости от концентрации образуются фторониобаты состава  $\text{K}_2\text{NbF}_7$  и  $\text{K}_2\text{NbOF}_5$ .

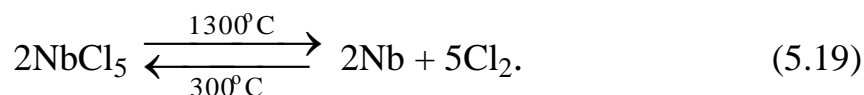
Фторониобат калия  $\text{K}_2\text{NbF}_7$  – моноклинные кристаллы. При нагревании во влажном воздухе, а также в воде и плавиковой кислоте концентрацией менее 7 % переходит в оксофторониобат  $\text{K}_2\text{NbOF}_5$ . Применяется в промышленных масштабах как исходное сырье для металлотермического получения металлического Nb по реакции:



Оксофторониобат калия из водных растворов выкристаллизовывается в виде моноклинных кристаллов состава  $\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Устойчив на воздухе до температуре красного каления, полностью теряет воду при 180–200  $^{\circ}\text{C}$ . Растворяется в 12–13-кратном количестве воды; в разбавленных растворах HF растворяется лучше, чем  $\text{K}_2\text{TaF}_7$ ; на этом основан один из промышленных методов разделения тантала и ниобия.

Пентахлорид ниобия  $\text{NbCl}_5$  – кристаллы желтого цвета, в расплавленном состоянии с красноватым оттенком;  $t_{\text{пл}} = 204,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 247,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta H_{298}^0 = -190,5$  ккал/моль. В твердом состоянии димеризован, в парах мономерен.  $\text{NbCl}_5$  изоструктурен  $\text{TaCl}_5$ , поэтому эти хлориды

образуют непрерывные твердые растворы. При высокой температуре  $\text{NbCl}_5$  разлагается на элементы:



При  $600^\circ\text{C}$  восстанавливается водородом до низшего нестехиометрического хлорида:



Этим он отличается от  $\text{TaCl}_5$ , который в этих условиях устойчив, что используется для разделения тантала и ниобия.

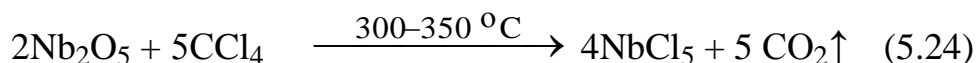
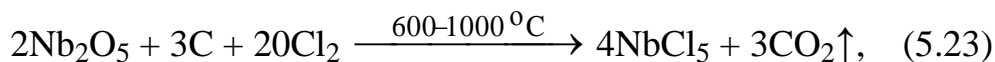
При повышении температуры до  $1000^\circ\text{C}$  восстанавливается до металла:



что может быть использовано для получения ниобия металлического и для нанесения металлического ниобия на другие металлы, материалы.

$\text{NbCl}_5$  гигроскопичен, склонен к гидролизу, в результате чего образуется гидроксид. Он растворяется в  $\text{HF}$ , концентрированной  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; разбавление растворов приводит к выпадению гидратированного оксида  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Получают хлорированием металла или пентаоксида в потоке хлорирующего агента:



и, наконец, дохлорированием  $\text{NbOCl}_3$  тетрахлоридом углерода при температуре более  $550^\circ\text{C}$  и ректификацией продуктов хлорирования рудных концентратов.

Тетрахлорид ниобия  $\text{NbCl}_4$  – игольчатые кристаллы черно-бурого цвета;  $\Delta H_{298}^0 = -166$  ккал/моль. Сублимирует при  $\sim 275^\circ\text{C}$ , при  $>300^\circ\text{C}$  диспропорционирует на  $\text{NbCl}_3$  и  $\text{NbCl}_5$ . Может быть получен восстановлением пентахлорида ниобием (в запаянной ампуле при  $400-250^\circ\text{C}$ ), алюминием (в запаянной ампуле при  $270^\circ\text{C}$ ), дихлоридом олова (при медленном нагревании в течение 7–8 часов):

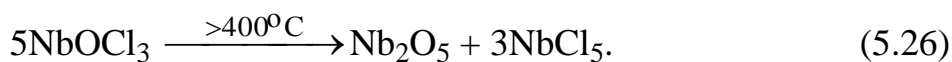


Трихлорид ниобия  $\text{NbCl}_3$  – кристаллы черного цвета,  $\Delta H_{298}^0 =$  – 139 ккал/моль.

Дихлорид ниобия  $\text{NbCl}_2$  – кристаллы коричневого цвета,  $\Delta H_{298}^0 =$  –

98 ккал/моль.

Оксохлорид ниобия (V)  $NbOCl_3$  – белая ватообразная масса (твердое вещество),  $\Delta H_{298}^0 = -210$  ккал/моль, возгоняется при 400 °С, при более высокой температуре разлагается:



Получают хлорированием пентаоксида в проточной системе парами хлора при 500–650 °С (можно в присутствии углерода), парами хлороводорода при 400–700 °С

Пентабромид ниобия  $NbBr_5$  – вещество красного цвета с температурой плавления 265,5 °С и температурой кипения 361,6 °С,  $\Delta H_{298}^0 = -135$  ккал/моль. Растворим в  $H_2O$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $C_2H_5Br$ . Известны низшие бромиды и оксобромиды ниобия.

Пентаиодид ниобия  $NbI_5$  – кристаллы желтого цвета,  $t_{пл} = 496$  °С,  $t_{кип} = 543$  °С,  $\Delta H_{298}^0 = -102$  ккал/моль. Получают взаимодействием металла с элементарным иодом при температуре  $>600$  °С или пентаоксида с иодоводородом в проточной системе. Легко гидролизуется на воздухе. Взаимодействует с кислородом, образуя  $NbOI_3$ . Термически очень неустойчив, уже при 200 °С начинает терять иод, переходя в низшие иодиды. Может быть использован для получения металлического ниобия высокой чистоты термической диссоциацией иодидов и для нанесения ниобия на другие металлы.

### **6.7. Органические соединения ниобия**

Ниобий образует комплексные соединения с танином, ТБФ, метилизобутилкетон (гексон). Комплекс с танином – оранжевого цвета – выпадает из нейтрального или очень слабнокислого раствора при избытке танина, чем отличается от тантала, комплекс которого выпадает после кипячения из раствора с  $pH=3,4$ . Это различие используют в аналитической химии для разделения ниобия и тантала.

Образование комплексов с ТБФ и гексоном и различие в их растворимости от соответствующих танталовых комплексов используется в промышленности для разделения тантала и ниобия и для очистки от примесей.

### **6.8. Карбиды тантала**

В системе Та–С существуют твердые растворы и два карбида:  $Ta_2C$  и  $TaC$ .

$TaC$  – порошок золотистого цвета, плотность его составляет 14,4 г/см<sup>3</sup>, температура плавления 3800 °С, температура кипения 5500 °С. При прокаливании на воздухе  $TaC$  сгорает, образуя  $Ta_2O_5$ , он не растворим в

кислотах, кроме смеси HF и HNO<sub>3</sub>.

### 6.9. Нитриды тантала

В системе тантал–азот установлено существование твердых растворов и двух нитридов: TaN<sub>2</sub> и TaN. Это твердые вещества серого цвета с голубоватым оттенком, плавятся в при температурах 2890–3090 °С; в вакууме при температурах выше 2200 °С начинается разложение нитридов. Нитриды более устойчивы к действию кислорода, чем тантал, взаимодействие начинается при 800 °С. Соляная и азотная кислоты не действуют на нитриды; концентрированная серная кислота действует плохо, смесь HF и HNO<sub>3</sub> – энергично.

Тантал образует также соединения с В, Si, Р и др.

### 6.10. Соединения тантала с кислородом

#### Оксиды тантала

В системе тантал–кислород установлено существование твердых растворов\*, а также – с различной степенью достоверности – несколько субоксидов (Ta<sub>6</sub>O, Ta<sub>4</sub>O, Ta<sub>2</sub>O) и оксиды TaO, Ta<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, TaO<sub>2</sub> и две модификации Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Стабильным является только пентаоксид тантала.

Пентаоксид тантала Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> кристаллическое вещество белого цвета, при повышении температуры его цвет не меняется. Существует в двух кристаллических модификациях: низкотемпературной (α) и высокотемпературной (β). Температура фазового перехода зависит от чистоты оксида и составляет 1350–1400 °С. Температура плавления 1620 °С (по другим данным 1872 °С), ΔH<sub>298</sub><sup>0</sup> = –116,8 ккал/моль. Равновесный пар над Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> состоит в основном из молекул TaO и TaO<sub>2</sub>. Область гомогенности Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> очень узкая.

В отличие от Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> не восстанавливается водородом и металлическим танталом при 1250 °С, алюминием – при 1100 °С.

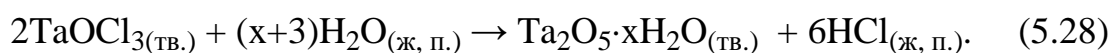
Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> имеет кислотный характер; не растворим в воде и почти не растворим в минеральных кислотах, кроме HF. Растворяется, но труднее, чем Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, в карбонатах или пиросульфатах натрия и калия.

Получают Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> теми же способами, что и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:

- «сжиганием» на воздухе или в кислороде металла, карбида или хлоридов;
- термическим разложением гидратированного оксида Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·xH<sub>2</sub>O;
- водным или паровым гидролизом высшего хлорида или оксохлорида с последующим термическим разложением гидратированного оксида:



\* Кислород растворяется в тантале (в % ат.): 0,8 (800 °С), 1,55 (1000 °С), 4,6 (1500 °С); имеются и другие данные.



*Танталовая кислота и гидроксид тантала*

Единого мнения о составе гидратированного оксида тантала, как и об аналогичном соединении ниобия, нет. Известно, что это полимерные образования, в которых атомы металла связаны диоловыми мостиками. Гидратированные оксиды тантала, как и ниобия и других тяжелых металлов – это фазы переменного состава, т.к. превращение диоловых мостиков в оксомостики начинается уже на стадии осаждения, протекает при «старении» в растворе и усиливается при повышении температуры.

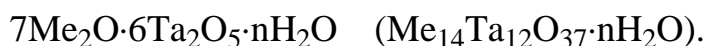
При нейтрализации кислых растворов до  $\text{pH} = 0,3-0,35$  выделяется гидратированный оксид тантала  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , который полностью обезвоживается и переходит в пентаоксид при  $450^\circ\text{C}$ . Он легко растворим в растворах  $\text{HF}$  и  $\text{KOH}$ . Свежеосажденный гидроксид дает коллоидные осадки, слабо растворим в воде,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В производстве получают как промежуточный продукт при нейтрализации гидроксидом аммония смеси плавиково-, соляно- и сернокислых растворов тантала; при гидролизе  $\text{TaCl}_5$ :



при разложении кислотами танталатов натрия и др.

*Танталаты*

Танталаты – это соли танталовых кислот с общей формулой  $2\text{Me}_2\text{O} \cdot y\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ . Простейшие из них – метатанталаты  $\text{MeTaO}_3$ , ортотанталаты  $\text{Me}_3\text{TaO}_4$  и соли типа  $\text{Me}_5\text{TaO}_5$ . Все они получают сплавлением  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  с соответствующими количествами щелочи. Более сложные акваполитанталаты получают в результате гидролитического разложения ортосолей и солей типа  $\text{Me}_5\text{TaO}_5$ , или при обработке  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  растворами щелочей. Состав может быть выражен, например, так:



Наиболее важны танталаты щелочных металлов:  $\text{KTaO}_3$  и  $\text{NaTaO}_3$ , а также первые два акваполитанталата. Количество молекул воды в последних зависит от  $\text{pH}$  растворов, температуры.

Калиевые политанталаты хорошо, а натриевые – умеренно растворимы в воде. Эта растворимость сильно снижается с повышением щелочности. Политанталаты легко разлагаются кислотами с образованием  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Метатанталаты калия и натрия малорастворимы в воде, их растворимость при  $25^\circ\text{C}$  составляет: для  $\text{KTaO}_3$   $4,87 \cdot 10^{-5}$  моль/л, для  $\text{NaTaO}_3$  –  $5,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Они трудно разлагаются кислотами даже при нагревании; термически устойчивы и плавятся без разложения

Танталаты калия и натрия имеют важное значение в технологии тантала, они являются промежуточными продуктами при сплавлении рудных концентратов со щелочами.

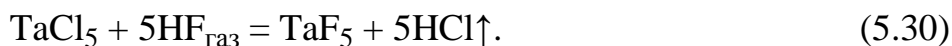
### 6.11. Галогениды тантала

Тантал, аналогично ниобию, образует большое количество галогенпроизводных, в том числе нестехиометрического состава, в которых он проявляет различные степени окисления. Фториды тантала, как и фториды ниобия, существенно отличаются от других галогенидов этих металлов. Эти отличия обусловлены меньшим ионным радиусом и отсутствием у атома фтора d-орбиталей.

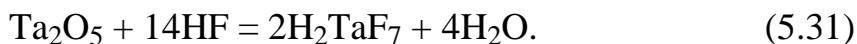
#### Фториды тантала

Пентафторид тантала  $TaF_5$  – белое кристаллическое вещество, плавится при 95,1–97,0 °С, кипит при 229,2 °С;  $\Delta H_{298}^0 = -380$  ккал/моль.

Получают  $TaF_5$  теми же методами, что и  $NbF_5$ : действием фтора на металл при 300 °С, по обменной реакции газообразного фтороводорода с пентахлоридом тантала:



При растворении  $Ta_2O_5$  в плавиковой кислоте образуется гептафтортанталовая кислота:



Пентафторид тантала гигроскопичен, во влажном воздухе легко гидролизуется, бурно растворяется в воде.

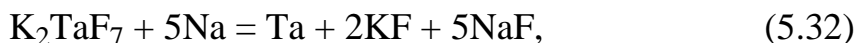
Химическое поведение пентафторида тантала очень близко пентафториду ниобия – пока не найдено соединение, которое реагировало бы с  $NbF_5$  и не взаимодействовало бы с  $TaF_5$ .

$TaF_5$  растворяется в плавиковой кислоте, слабо растворяется в холодной  $H_2SO_4$ , в горячей – хорошо.

С фторидами щелочных, щелочно-земельных и некоторых других элементов  $TaF_5$  образует комплексные соединения, наиболее важное из них в технологии тантала – гептафторотанталат калия  $K_2TaF_7$  (тонкие призмобразные иглы моноклинной сингонии) с температурой плавления 720 °С, он изоморфен с  $K_2NbF_7$ . Растворимость  $K_2TaF_7$  в растворе HF составляет 0,85 %, в отличие от  $K_2NbF_7$  он не гидролизуется в слабых растворах HF, если их не кипятить. Кристаллизуется из растворов концентрированной HF до 45 %. При концентрации HF > 45 % выделяется  $KTaF_6$ . Растворимость  $K_2TaF_7$  снижается с понижением концентрации HF или KF. На этом основано разделение  $K_2TaF_7$  и  $K_2NbF_7$ , который растворим лучше (метод Мариньяка). При кипячении  $K_2TaF_7$  он гидролизуется с образованием нерастворимого  $2K_2TaF_7 \cdot Ta_2O_5$  или  $K_4Ta_4F_{14}O_5$  (соль

Мариньяка), вновь растворяющегося при повышении концентрации HF.

Фторотанталат калия  $K_2TaF_7$  применяют для получения металлического тантала электролизом или методом металлотермии:



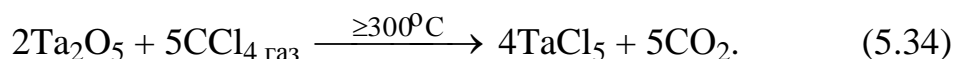
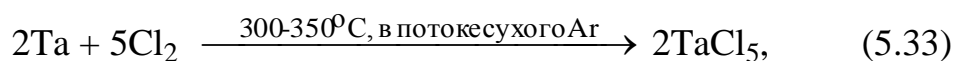
а также как катализатор в производстве синтетического аммиака.

Оксотрифторид тантала  $TaOF_3$  в свободном состоянии не получен, но описаны его двойные соли, например  $3NH_4F \cdot TaOF_3$ .

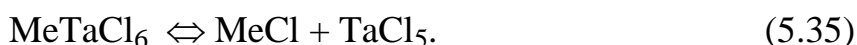
#### *Хлориды тантала*

Пентахлорид тантала  $TaCl_5$  – белые или светло-желтые кристаллы,  $t_{пл} = 216,2 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{кип} = 233 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_{298}^0 = -205,5 \text{ ккал/моль}$ . В вакууме при 1800–2000  $^\circ\text{C}$  разлагается на элементы; гигроскопичен, дымит и гидролизуется на воздухе, образуя гидроксид. Растворяется в концентрированных соляной и серной кислотах; разбавление растворов приводит к образованию гидратированного оксида. Растворяется в абсолютном этиловом спирте,  $CS_2$ ,  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ ; труднее, чем  $NbCl_5$ , восстанавливается водородом и алюминием, что используется для разделения металлов.

Получают при взаимодействии металла, оксида или сульфида с хлорирующими агентами:  $Cl_2$ ,  $CCl_4$ ,  $SOCl_2$  и т.д.:



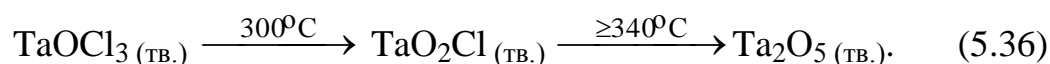
С хлоридами щелочных металлов и аммония пентахлорид тантала образует комплексные хлориды  $MeTaCl_6$ , которые при нагревании разлагаются:



Температуры разложения хлоротанталатов натрия, аммония и калия составляют соответственно:  $>370 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $>423 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $>594 \text{ }^\circ\text{C}$ .

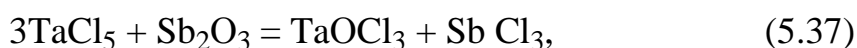
Пентахлорид тантала применяют для нанесения танталовых покрытий, для получения металлического тантала восстановлением металлами,  $H_2$  или электролизом; для разделения ниобия и тантала ректификацией или избирательным восстановлением.

Оксотрихлорид тантала  $TaOCl_3$  представляет собой белую ватообразную массу, он изоструктурен  $NbOCl_3$ . Термически менее устойчив, чем оксотрихлорид ниобия; разложение сопровождается гидролизом влагой воздуха по схеме:



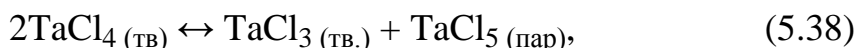
Кристаллический  $TaOCl_3$  получают взаимодействием пентахлорид тантала с оксидом  $Sb(III)$  в токе хлора по реакции:





или взаимодействием пентахлорида с оксидом хлора. Парообразный  $\text{TaOCl}_3$  стабилизируется парами  $\text{TaCl}_5$ .

Тетрахлорид тантала  $\text{TaCl}_4$  – черные или коричнево-зеленые кристаллы, его температура кипения равна  $297^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_{298}^0 = -168,8$  ккал/моль. Легко летуч, гигроскопичен, растворим в воде и кислотах. При  $285\text{--}310^\circ\text{C}$  диспропорционирует:



а при более высокой температуре:



Трихлорид тантала  $\text{TaCl}_3$  – черновато-зеленый,  $\Delta H_{298}^0 = -130,5$  ккал/моль. Легко испаряется в отличие от  $\text{TaCl}_4$ . При  $450\text{--}475^\circ\text{C}$  диспропорционирует:



В воде мало растворим и легко окисляется.

#### *Бромиды тантала*

Пентабромид тантала  $\text{TaBr}_5$  – оранжево-желтое кристаллическое вещество,  $t_{\text{пл.}} = 280,0^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип.}} = 348,8^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_{298}^0 = -164$  ккал/моль. Свойства и методы получения примерно как у  $\text{TaCl}_5$ . Получены также бромиды  $\text{TaBr}_3$  и  $\text{TaBr}_2$ .

#### *Иодиды тантала*

Пентаиодид тантала  $\text{TaI}_5$  – кристаллическое вещество коричневого цвета, похож на иод;  $t_{\text{пл.}} = 496^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип.}} = 543^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_{298}^0 = -117$  ккал/моль. Легко гидролизуется на воздухе, взаимодействует с кислородом с образованием оксотрииодида тантала  $\text{TaOI}_3$ . Термически более стабилен, чем  $\text{NbI}_5$ , до  $500^\circ\text{C}$  не диссоциирует. Получают  $\text{TaI}_5$  взаимодействием металла с элементарным иодом в проточных условиях при температуре более  $700^\circ\text{C}$  или в запаянной эвакуированной ампуле при  $340\text{--}370^\circ\text{C}$ .