



Лекция

Металлы VB–подгруппы

V – “ванадис” – богиня радости, красоты

Nb – “ниобея” – полубогиня, дочь Тантала

Ta – “тантал” – греческий полубог Тантал

Свойства простых веществ

Металл	V	Nb	Ta
Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	1917	2487	3014
Плотность, г/см^3	6,1	8,57	16,69



В своих наиболее устойчивых соединениях ниобий и тантал проявляют степень окисления +5; известны также соединения со степенью окисления +4, +3, +2. Особенно это относится к ниобию.

		AP, Å	ИР, Э ⁵⁺	СО
$_{23}\text{V}$	$\dots 3d^3 4s^2$	1.36	0.40	+5, +4, +3, (+2), 0, (-1), (-3)
$_{41}\text{Nb}$	<u>$\dots 4d^4 5s^1$</u>	1.46	0.70	+5, +4, (+3), (+2), 0, (-1)
Лантанидное сжатие				
$_{73}\text{Ta}$	<u>$\dots 5d^3 6s^2$</u>	1.46	0.73	+5, (+4), (+3), (+2), 0, (-1)
$_{91}\text{Pa}$	<u>$\dots 5f^1 6d^2 7s^2$</u>	1.62	1.02	

Природные соединения

Содержание V в земной коре составляет около 0,015 %



Элементы Nb, Ta – достаточно распространенные элементы их содержание в земной коре оценивается в 10^3 - $10^{-4}\%$.
Важнейшими минералами являются

$\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2$ – танталит
 $\text{Fe}(\text{NbO}_3)_2$ – колумбит,
 $\text{V}(\text{S}_2)_2$ – патронит

Минерал ванадит $3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$

- **V** – 0.02% (22 место), сопутствует

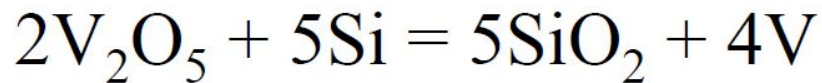
Fe (Fe^{3+} - 0.67 Å, V^{3+} - 0.65 Å)

Mn (V^{2+} - 1.0 Å, Mn^{2+} - 0.91 Å)

P (V^{5+} - 0.40 Å, P^{5+} - 0.37 Å)

$7 \cdot 10^3$ т/год

Из шлаков, Спицын В.И., танки Т-34



(феррованадий)

- **Nb** ~ 10^{-40} % (64 место)

колумбит $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{NbO}_3)_2$

$1,5 \cdot 10^3$ т/год

- **Ta** ~ 10^{-5} % (65 место)

танталит $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{TaO}_3)_2$

Лопарит (Хибины) $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ce}, \text{Na}, \text{K})[(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})\text{O}_3]$

Применение ниобия и тантала

Производство сталей и сплавов. (TaC)

Электроника.



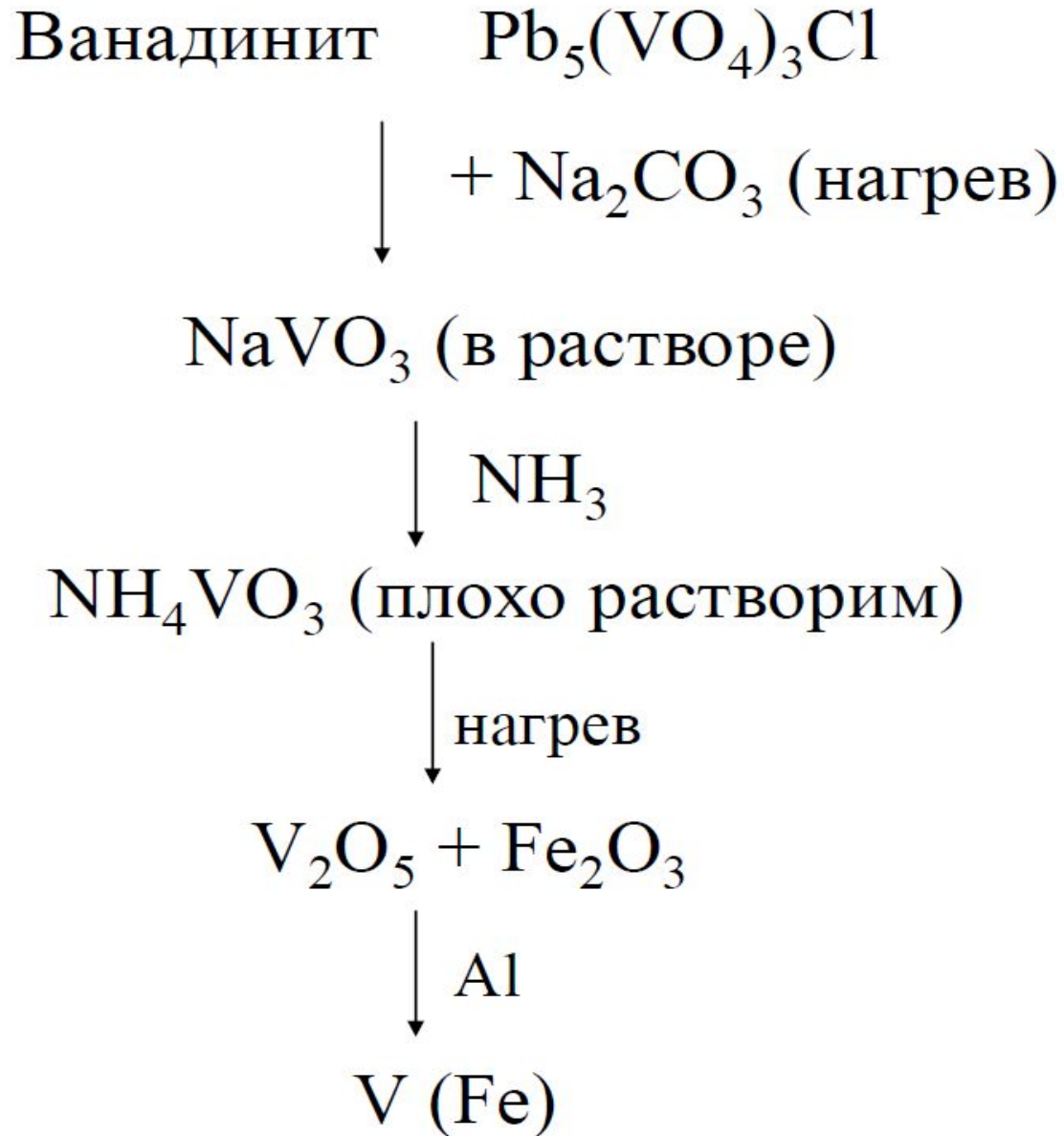
Танталовые
конденсаторы

Атомная энергетика.

Химическое машиностроение.

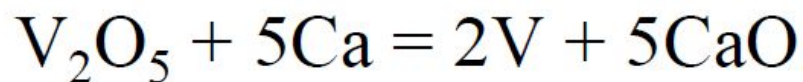
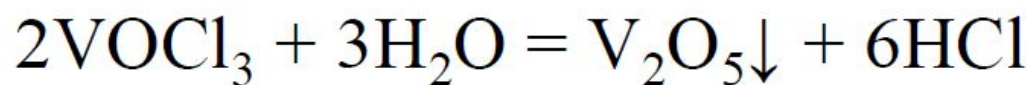
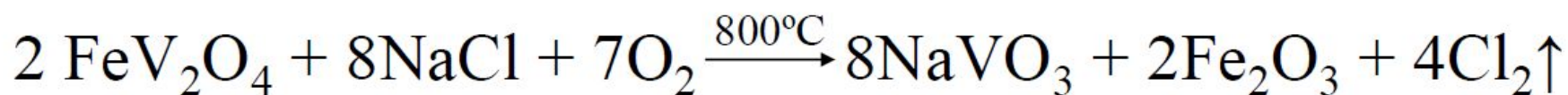
V_2O_5 – катализатор окисления SO_2 в SO_3



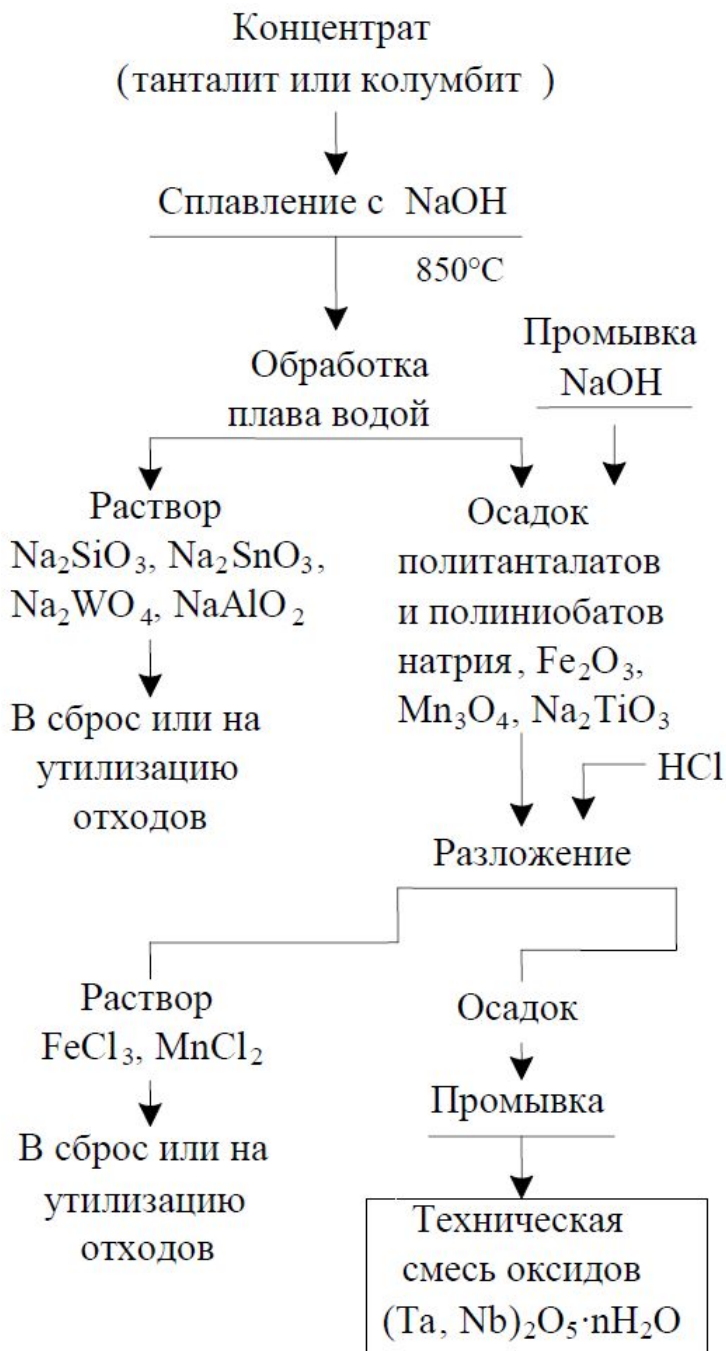


При выплавке стали V переходит в шлаки в форме FeV_2O_4 (структура шпинели)

Далее обжигают смесь

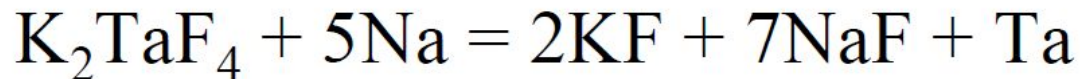
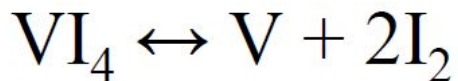


(восстановление инициируют йодом)



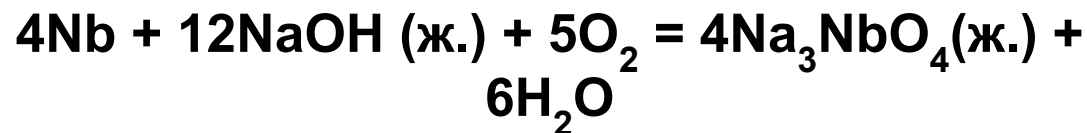
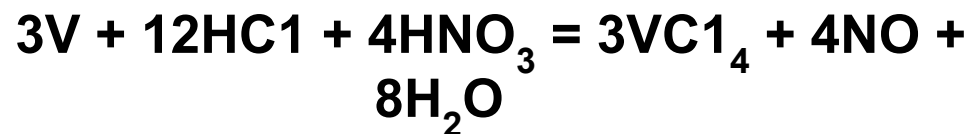
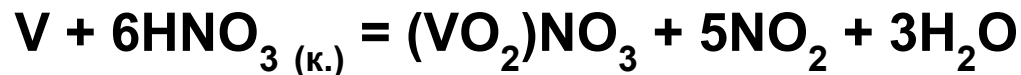
Свойства простых веществ

- Высокая химическая инертность V, особенно Nb и Ta
- V – растворяется только в концентрированных HNO_3 , H_2SO_4 , царской водке при высоких температурах
взаимодействие с O_2 , N_2 , S, Si – раскислитель
- Nb и Ta – высокая коррозионная стойкость, только HF или $\text{HF} + \text{HNO}_3$, инертность к щелочам, металлотермия в Ta тиглях, химическая аппаратура, геттеры





Свойства простых веществ





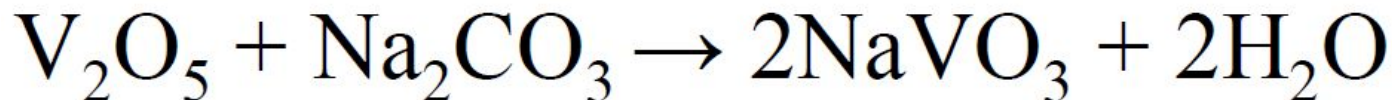
Свойства оксидов ванадия

Оксид	Цвет	Плотность г/см ³	Температура плавления, °С	Кислотно-основной характер
VO	темно-серый	5,8	1830	ОСНОВНОЙ
V₂O₃	черный	4,9	1970	ОСНОВНОЙ
VO₂	темно-синий	4,3	1545	амфотерный
NbO₂	черный		2080	инертный
TaO₂	черный			инертный
V₂O₅	Желто-коричневый	3,4	680	преимущественно кислотный

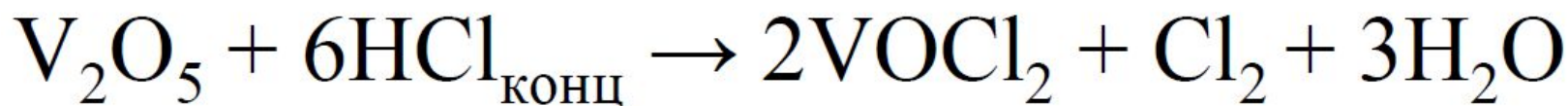


Ниобиевая $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и танталовая $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ кислоты

Свойства V_2O_5



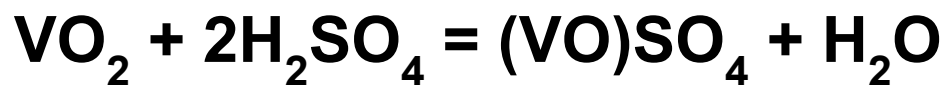
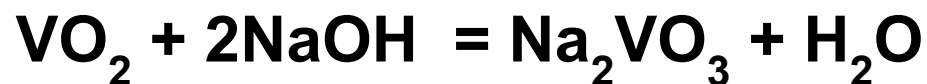
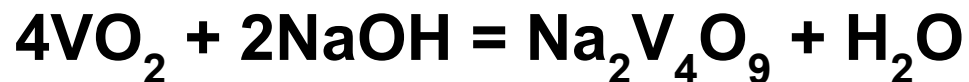
метаванадат- ион





Свойства VO_2

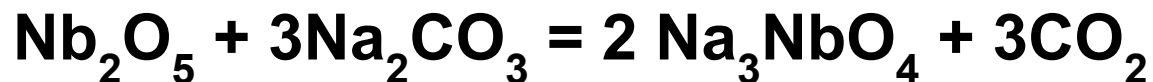
Амфотерность



Катион VO^{2+} окрашен в красивый синий цвет



Свойства оксидов металлов(+5)



Оксид V_2O_5 взаимодействует с расплавами и с растворами щелочей с образованием:

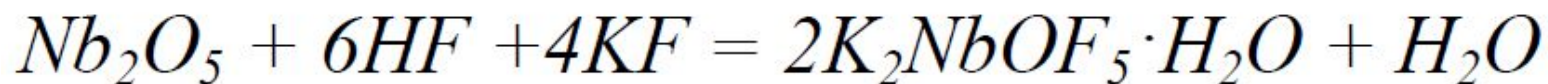
ортованадата – Na_3VO_4

пированадата – $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$

триметаванадата – $\text{Na}_3\text{V}_3\text{O}_9$

Свойства оксидов металлов (+5)

- $\text{Nb (Ta)} + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{Nb}_2(\text{Ta}_2)\text{O}_5$
- $\text{Э}_2\text{O}_5$ – химически инертны, не реагируют с H_2O , водными растворами кислот и оснований
- $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 10 \text{NaOH} \xrightarrow{\text{спл.}} 2\text{Na}_5\text{NbO}_5 + 5\text{H}_2\text{O} \uparrow$
- $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 3 \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{спл.}} 2\text{Na}_3\text{NbO}_5 + 3\text{CO}_2 \uparrow$





Полимеризация ванадатов

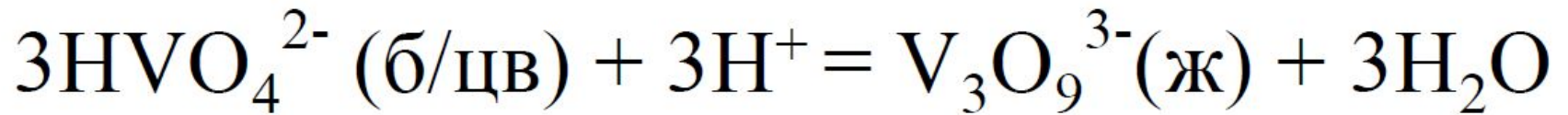
при pH больше 13 существует ортованадат – VO_4^{3-}

при понижении pH последовательно образуются:

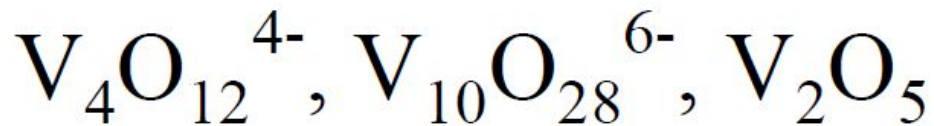


Полимеризация ванадатов

- Изополисоединения

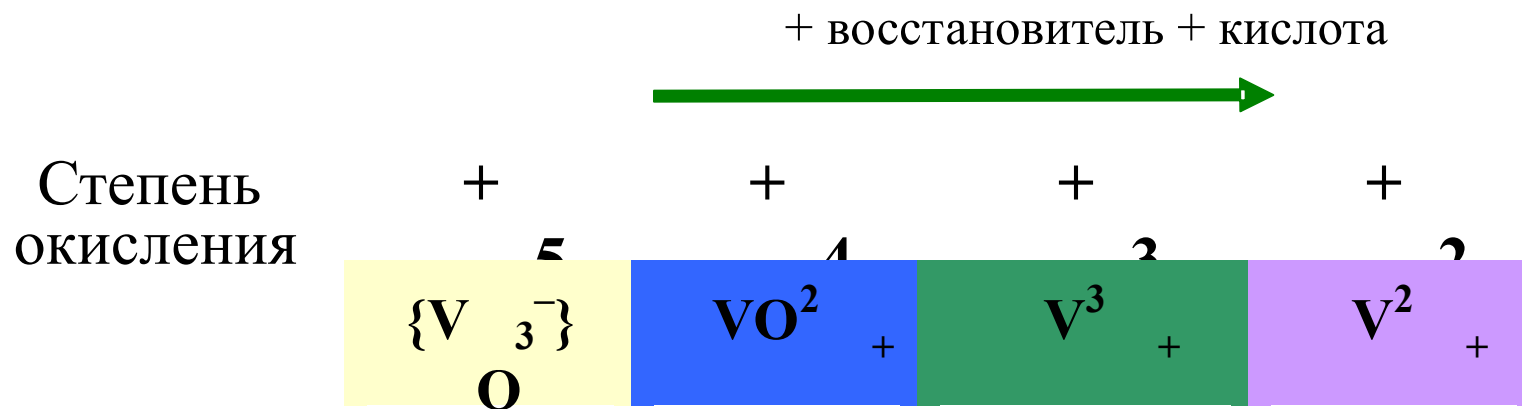


Дальнейшее подкисление дает



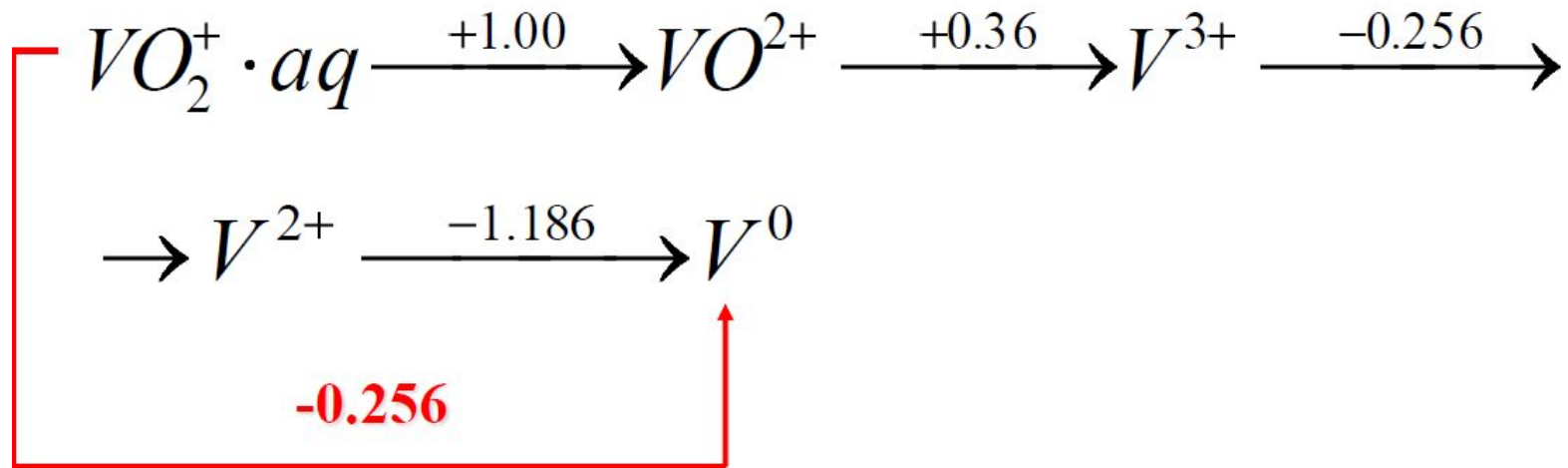


Окислительно-восстановительные свойства V(+5)



Окислительно- восстановительные свойства

Диаграмма Латимера



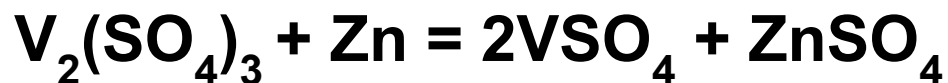
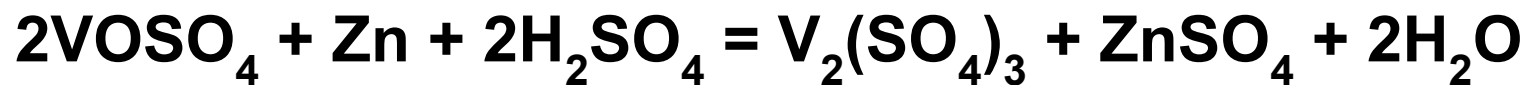
$V(V)$ – окислитель

$V(III)$, $V(II)$ и $V(0)$ - восстановители

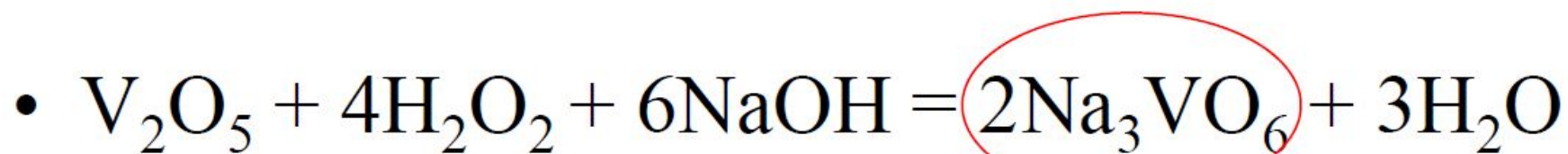


Окислительно-восстановительные свойства V(+5)

Соединения V(+5) проявляют окислительные свойства

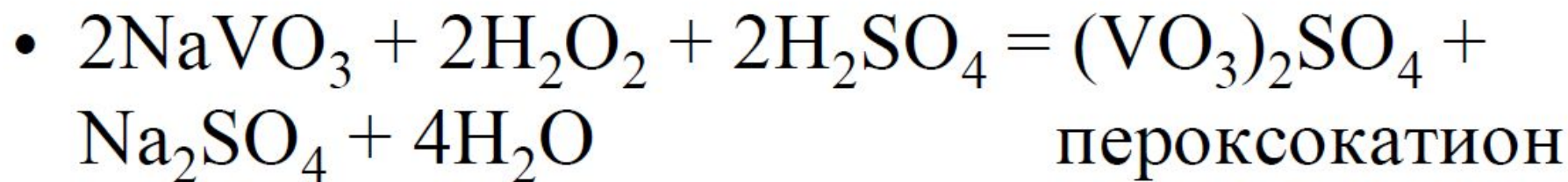


Пероксидные соединения



пероксоанион

фиолетовый (pH > 12), желтая (pH = 7-9)



пероксокатион

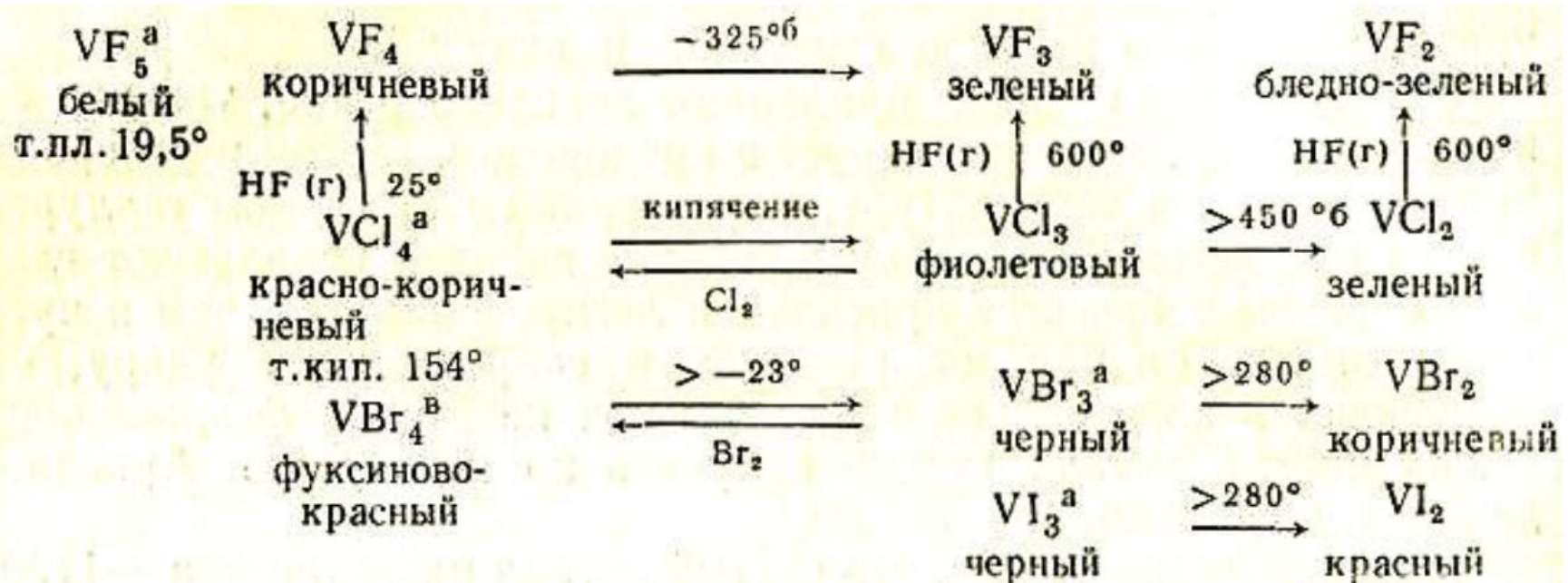
красно-коричневый (pH < 7)

Галогениды ванадия

V^{5+} образует только фторид

V^{4+} образует все галогениды, кроме йодида

Для V^{3+} и V^{2+} известны все галогениды



Биологическая роль

- Ванадий и его соединения токсичны. Токсическая доза для человека (70 кг) 0,25 мг, летальная доза — 2-4 мг.

Одним из активных собирателей ванадия является бледная поганка

Тантал – один из немногих металлов (если не единственный), который сживается с живой тканью, не вызывая отторжения. Его применяют в костной и пластической хирургии.



Заключение

- Наиболее распространенными степенями окисления у **V** являются +2, +3, +4 и +5.
- Кислотно–основной характер оксидов и гидроксидов **M(V, Nb, Ta)** закономерно изменяется в зависимости от степени окисления: в степени окисления +2 оксид и гидроксид являются основными, а в высшей степени окисления – кислотными.
- Ванадаты являются сильными окислителями.
- В водных растворах соединения **V(+2)** сильные и быстродействующие восстановители.



Рекомендуемая литература

- Никольский А.Б., Суворов А.В. Химия. - СПб: Химиздат, 2001
- Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. - М.: Высш. шк., 1994
- Карапетьянц М.Х. Общая и неорганическая химия. - М.: Химия, 2000
- Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. - М.: Высш. шк., 2007
- Неорганическая химия. В 3 т. Т. 1: Физико-химические основы неорганической химии. Под ред. Ю. Д. Третьякова. - М.: Академия, 2004
- Гаршин А.П. Неорганическая химия в схемах, рисунках, таблицах, формулах, химических реакциях. - СПб.: Лань, 2000