



## 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, $\text{г/см}^3$	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 <sup>5+</sup>	СО
$_{23}\text{V}$	$\dots 3d^3 4s^2$	1.36	0.40	+5, +4, +3, (+2), 0, (-1), (-3)
$_{41}\text{Nb}$	<u><math>\dots 4d^4 5s^1</math></u>	1.46	0.70	+5, +4, (+3), (+2), 0, (-1)
<b>Лантанидное сжатие</b>				
$_{73}\text{Ta}$	$\dots 5d^3 6s^2$	1.46	0.73	+5, (+4), (+3), (+2), 0, (-1)
$_{91}\text{Pa}$	<u><math>\dots 5f^1 6d^2 7s^2</math></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

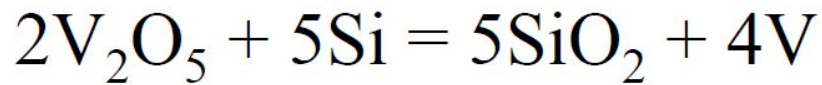
Минерал ванадит  $3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$

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



$7 \cdot 10^3$  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.



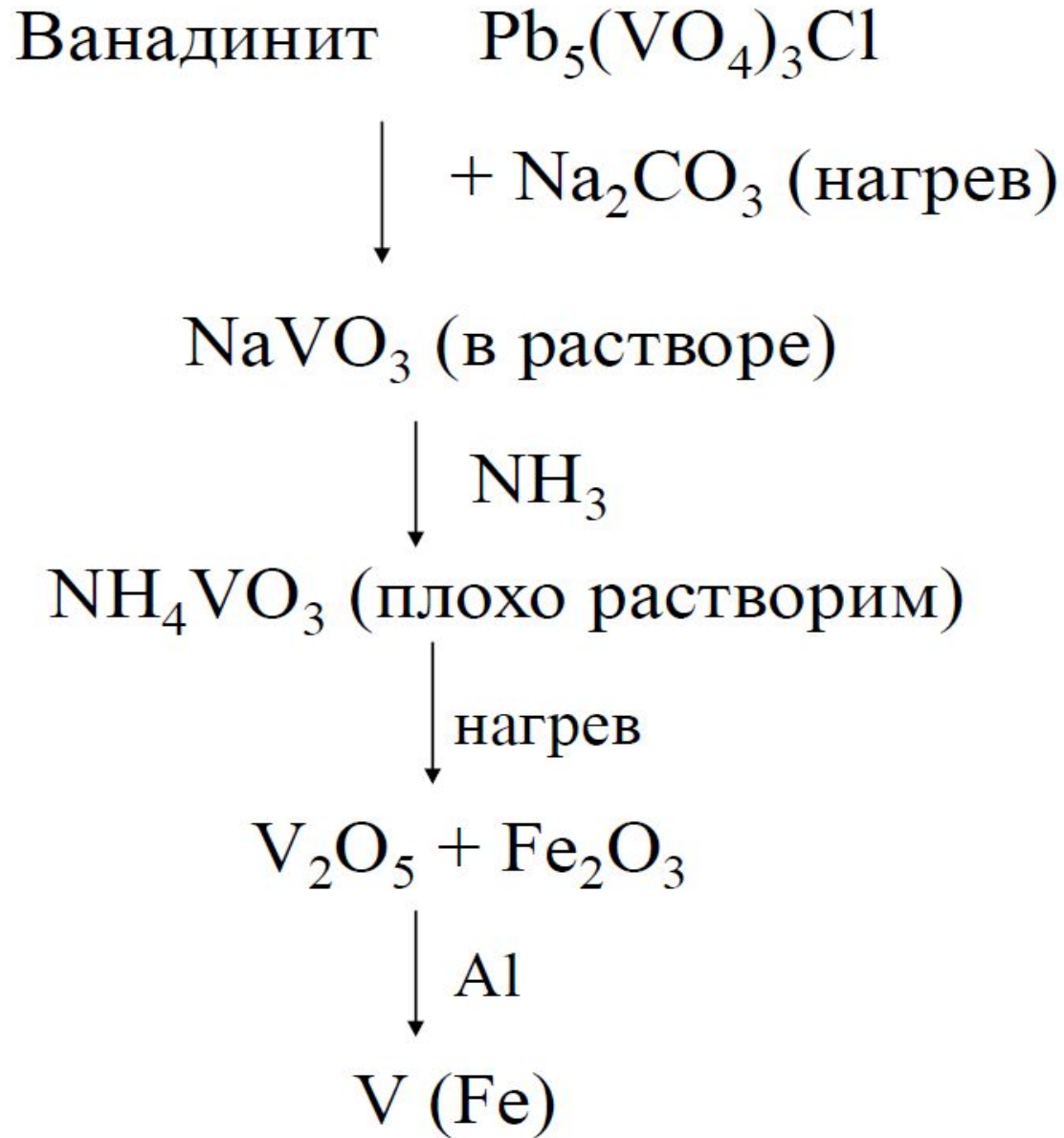
Танталовые  
конденсаторы

Атомная энергетика.

Химическое машиностроение.

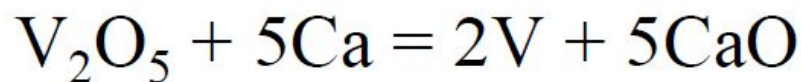
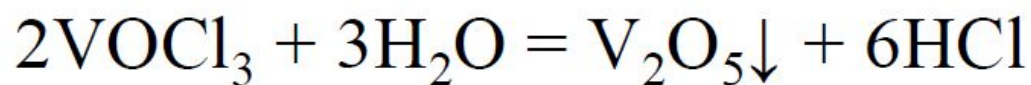
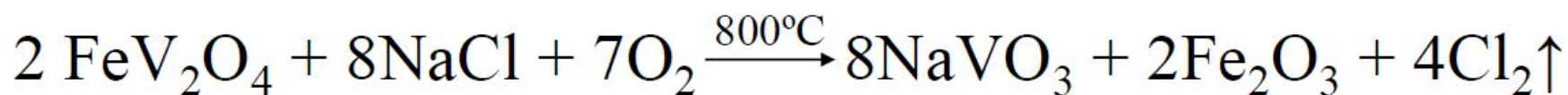
$V_2O_5$  – катализатор окисления  $SO_2$  в  $SO_3$





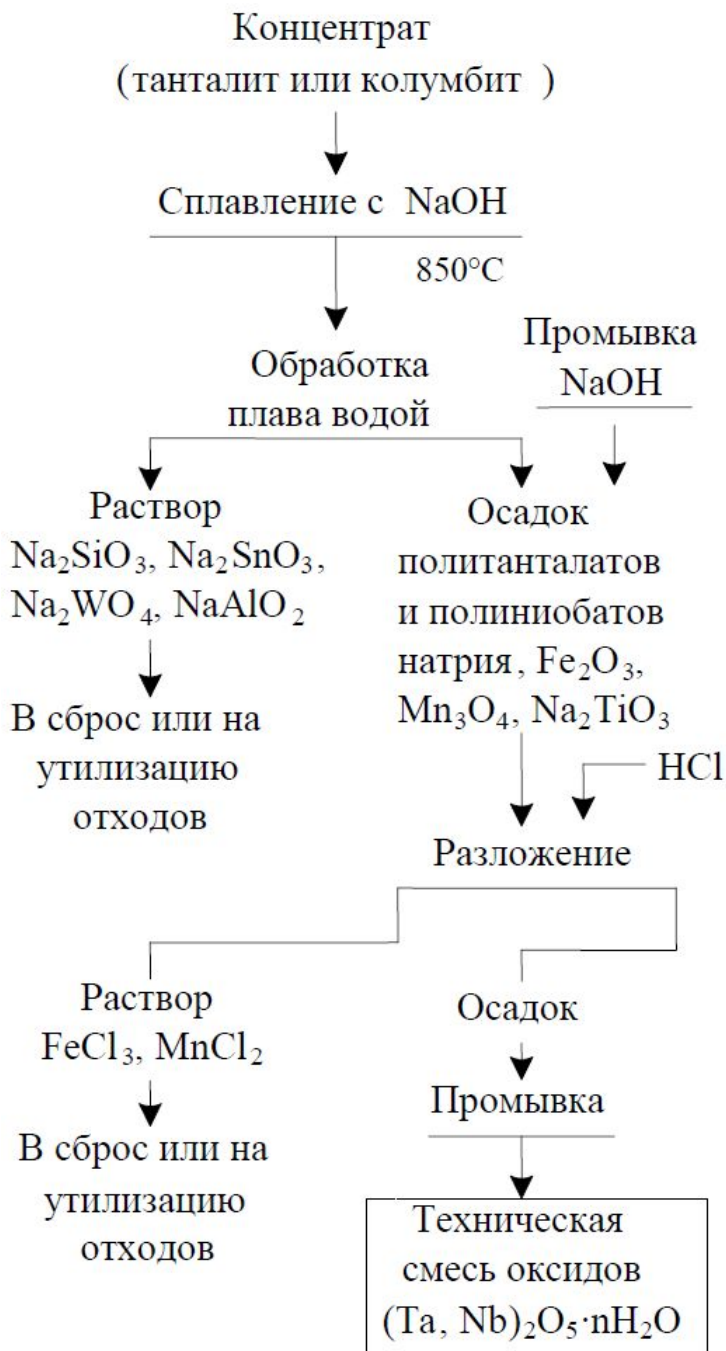
При выплавке стали V переходит в шлаки в форме  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  (структура шпинели)

Далее обжигают смесь



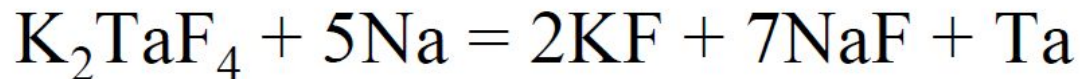
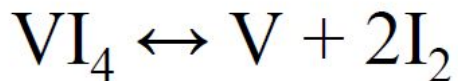
(восстановление инициируют йодом)





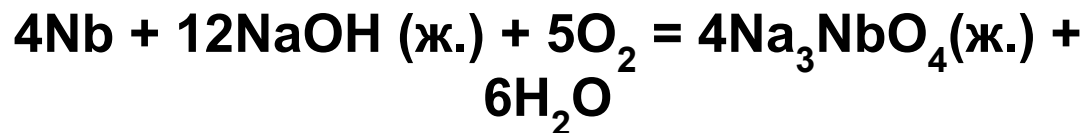
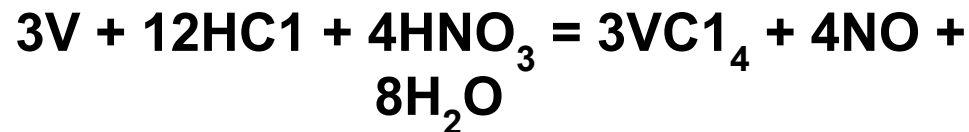
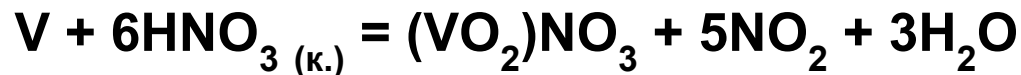
# Свойства простых веществ

- Высокая химическая инертность V, особенно Nb и Ta
- V – растворяется только в концентрированных  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , царской водке при высоких температурах  
взаимодействие с  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , S, Si – раскислитель
- Nb и Ta – высокая коррозионная стойкость, только HF или HF +  $\text{HNO}_3$ , инертность к щелочам, металлотермия в Ta тиглях, химическая аппаратура, геттеры





# Свойства простых веществ





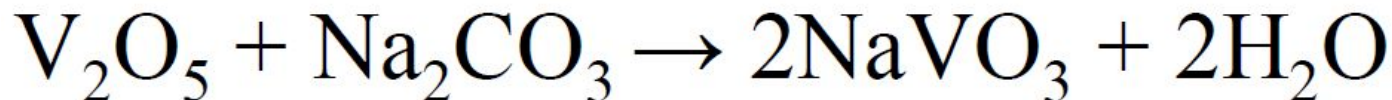
# Свойства оксидов ванадия

Оксид	Цвет	Плотность г/см <sup>3</sup>	Температура плавления, °С	Кислотно-основной характер
<b>VO</b>	темно-серый	<b>5,8</b>	<b>1830</b>	ОСНОВНОЙ
<b>V<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	черный	<b>4,9</b>	<b>1970</b>	ОСНОВНОЙ
<b>VO<sub>2</sub></b>	темно-синий	<b>4,3</b>	<b>1545</b>	амфотерный
<b>NbO<sub>2</sub></b>	черный		<b>2080</b>	инертный
<b>TaO<sub>2</sub></b>	черный			инертный
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	Желто-коричневый	<b>3,4</b>	<b>680</b>	преимущественно кислотный

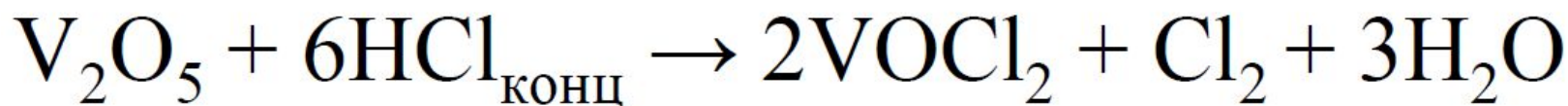


Ниобиевая  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и танталовая  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  кислоты

## Свойства $V_2O_5$



метаванадат- ион

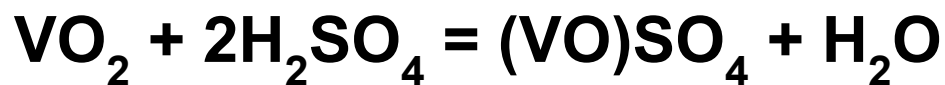
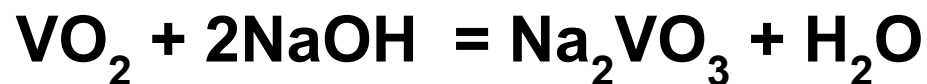
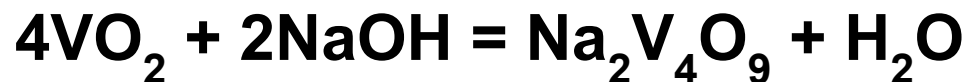






# Свойства $VO_2$

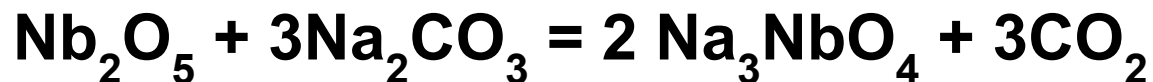
## Амфотерность



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



# Свойства оксидов металлов(+5)



Оксид  $\text{V}_2\text{O}_5$  взаимодействует с расплавами и с растворами щелочей с образованием:

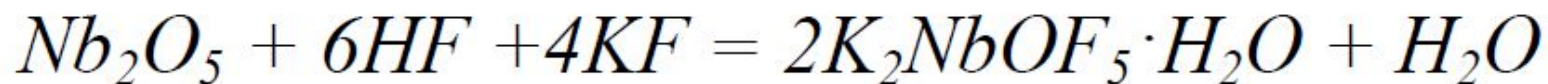
ортованадата –  $\text{Na}_3\text{VO}_4$

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  $\text{H}_2\text{O}$ , 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

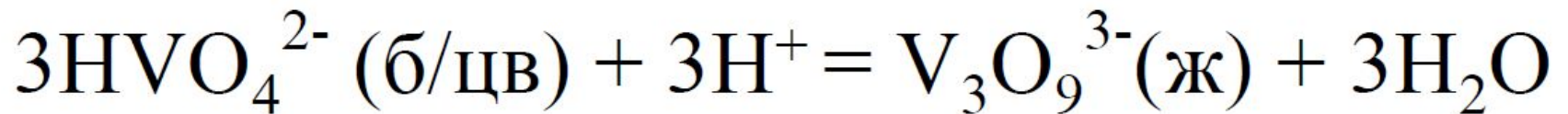
при pH больше 13 существует ортованадат –  $\text{VO}_4^{3-}$

при понижении pH последовательно образуются:

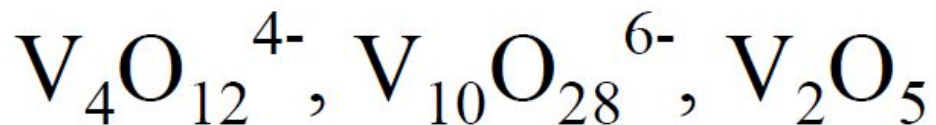


# Полимеризация ванадатов

- Изополисоединения



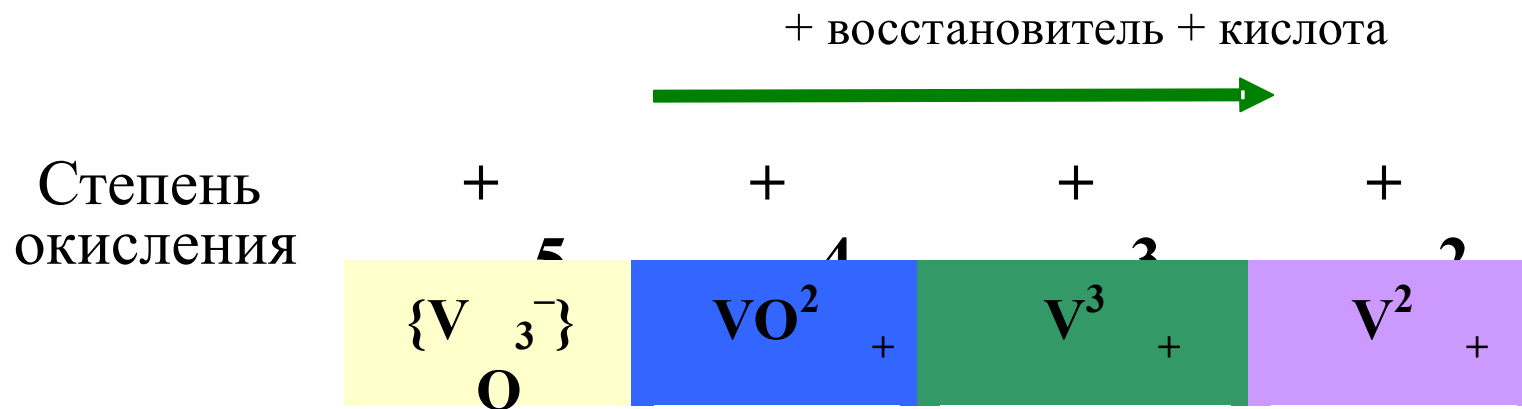
Дальнейшее подкисление дает





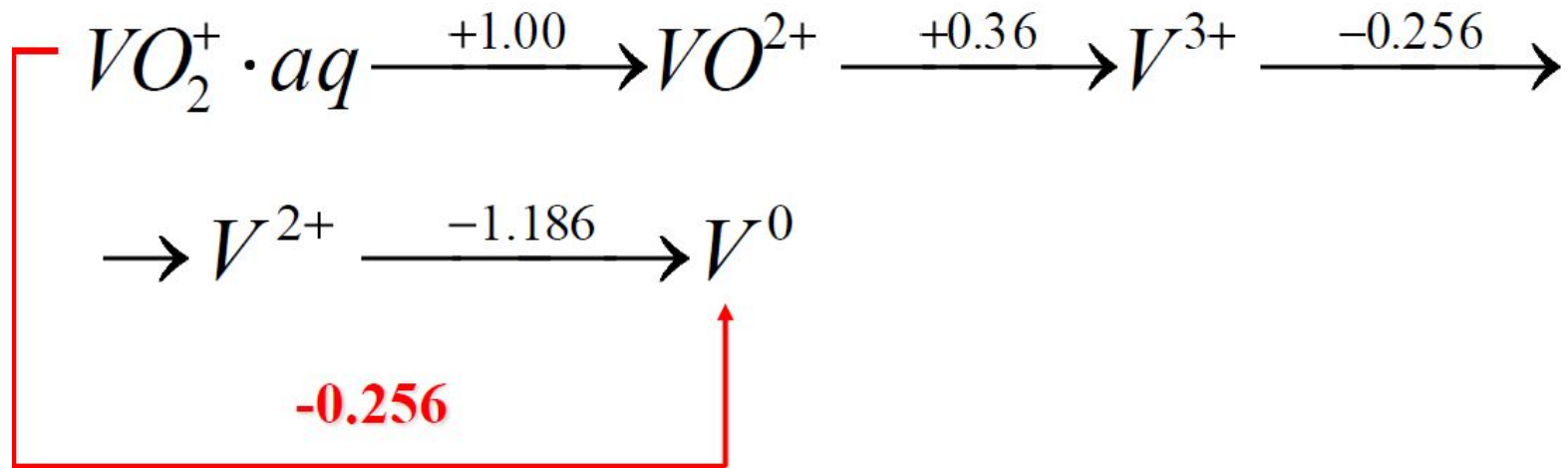


# Окислительно-восстановительные свойства $V(+5)$



# Окислительно- восстановительные свойства

## *Диаграмма Латимера*



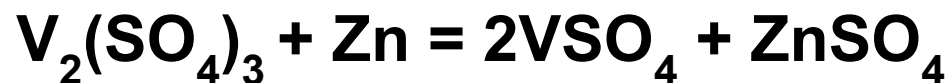
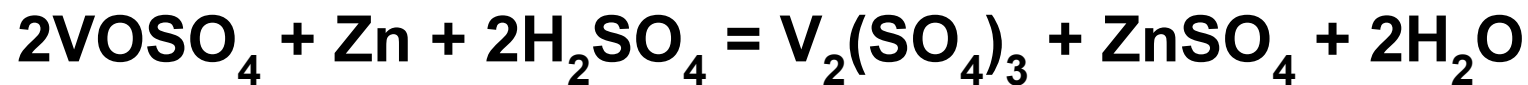
$V(V)$  – окислитель

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

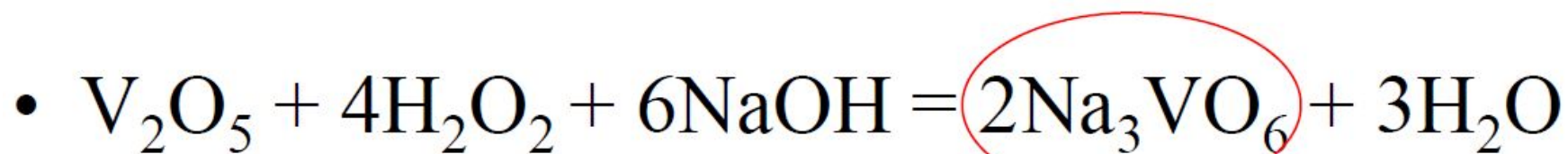


# Окислительно-восстановительные свойства V(+5)

**Соединения V(+5) проявляют окислительные свойства**

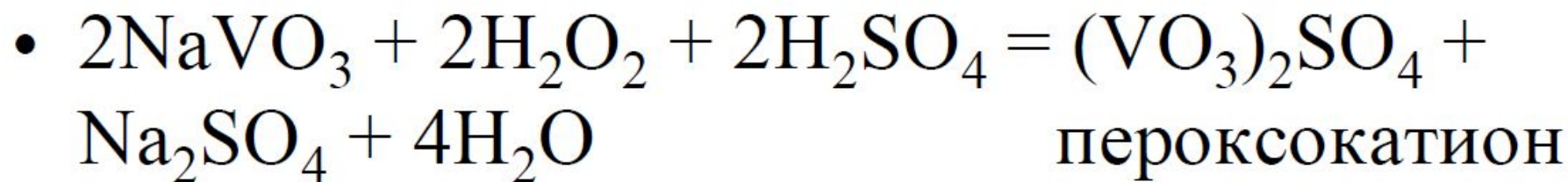


# Пероксидные соединения



пероксоанион

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



пероксокатион

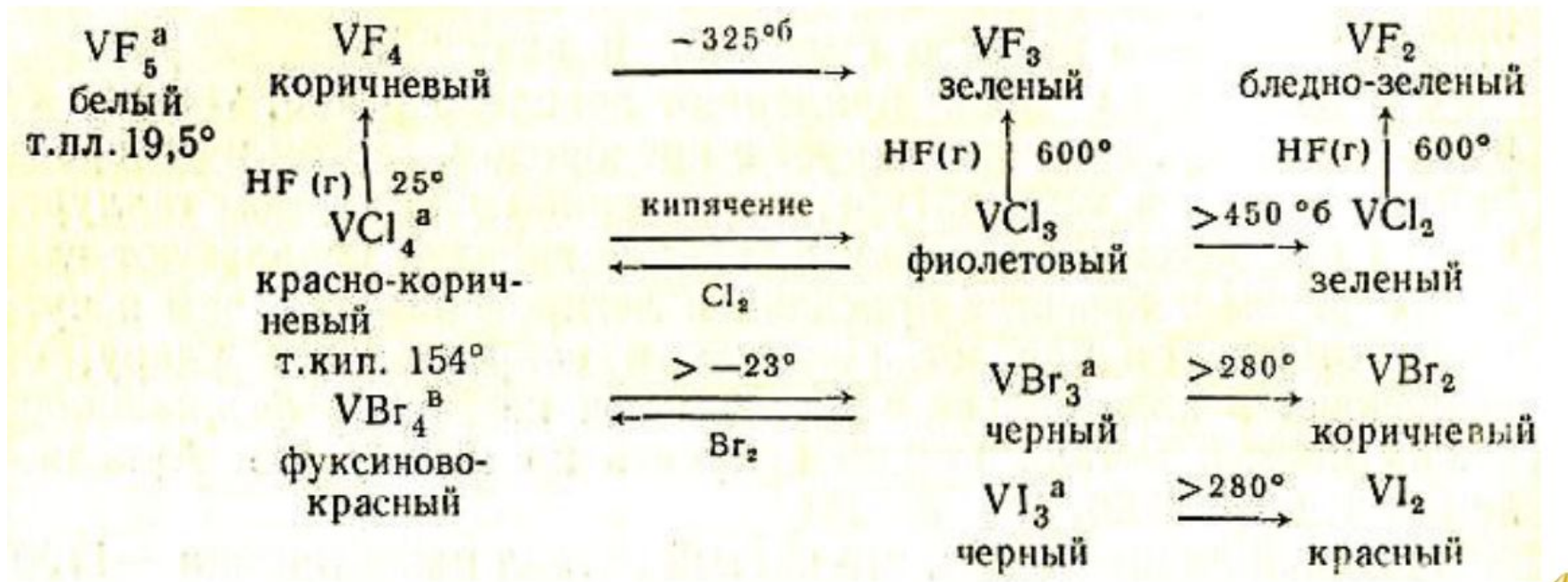
красно-коричневый (pH < 7)

# 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