

Лекція. 27.

Тема. Елементи VB групи Періодичної системи.

Мета. Розглянути електронну будову атомів хімічних елементів VB групи, способи отримання простих речовин, типові фізичні та хімічні властивості хімічних елементів, їх оксидів, гідроксидів та солей, а також основні області використання простих речовин та їх сполук.

Вступ.

П'ята група Періодичної системи елементів складається з двох підгруп: А-підгрупи – Нітроген, Фосфор, Арсен, Стийбій, Бісмут, і В-підгрупи – Ванадій, Ніобій, Тантал. VA група містить неметали та метали. Елементи В-підгрупи V групи є металами. Важливість знань про ці елементи для хіміка зумовлена їх практичною значущістю, а також тих матеріалів, що виготовляються з їх сполук.

План.

1. Загальна характеристика елементів В-підгрупи V групи.
2. Добування елементів підгрупи Ванадію.
3. Фізичні властивості і застосування.
4. Хімічні властивості.

Зміст лекції.

1. Загальна характеристика елементів В-підгрупи V групи

До В-підгрупи V групи належать Ванадій V, Ніобій Nb і Тантал Ta. Ці елементи є металами, оскільки містять на зовнішньому електронному шарі один або два електрони. Будову зовнішніх електронних шарів цих елементів можна зобразити формулами: V $3d^34s^2$, Nb $4d^45s^1$, Ta $4f^{14}5d^36s^2$, у Ніобію один 5s-електрон “провалюється”. Отже, валентними в атомах цих елементів можуть бути п'ять електронів – d-електрони передостаннього і s-електрони останнього рівня. Ванадій та його аналоги утворюють сполуки, в яких виявляють різні ступені окиснення, найстійкішим для них є ступінь окиснення +5.

У підгрупі Ванадію із збільшенням протонного числа елементів радіуси атомів зростають незначною мірою, а у Ніобію і Танталу вони однакові (ефект лантаноїдного стиснення), тому Ніобій і Тантал за властивостями більше подібні один до одного, ніж до Ванадію.

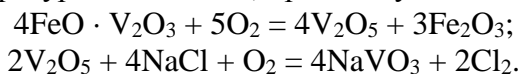
Поширеність у природі. Вміст Ванадію у земній корі становить 0,015%, Ніобію – 10^{-3} , Танталу – $2 \cdot 10^{-4}$ %. Ванадій, Ніобій і Тантал – розсіяні елементи.

Найважливішим мінералом Ванадію є *ванадит* $Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$, *патроніт* VS_2 , *карнотит* $KUO_2VO_4 \cdot 1,5H_2O$. Ванадій як домішка входить до складу бурої залізної руди і титаномагнетиту. Незначні кількості Ванадію є в організмах людини і тварин; не виключено, що цей елемент каталізує окисно-відновні процеси в живих організмах.

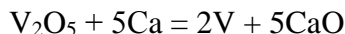
Ніобій входить до складу мінералів *колумбіту* $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$ та *пірохлору* $(Ca, Na)_2(Nb, Ti)(O, F)_7$, в яких, крім оксидів ніобію, містяться оксиди титану та рідкісноземельних елементів. Тантал міститься в колумбіті і в подібному за складом мінералі танталіті.

2. Добування елементів підгрупи Ванадію

Майже половину ванадію добувають під час переробки залізних ванадійвмісних руд. Основною сировиною для добування металічного ванадію є шлак, що утворюється під час переробки чавуну на сталь. Ванадійвмісний шлак сплавляють за наявності кисню з хлоридом натрію за температури 800–900 °С, при цьому ванадій окиснюється:

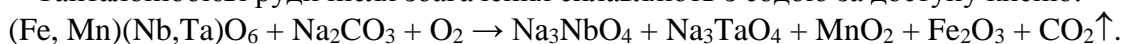


При дії на метаванадат натрію розведеного розчину H_2SO_4 виділяється червоний оксид ванадію (V) V_2O_5 . Для отримання металічного ванадію його відновлюють алюмінієм, магнієм або кальцієм:

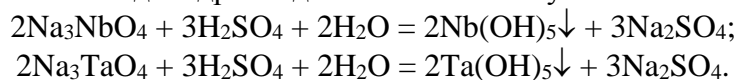


Внаслідок відновлення суміші оксидів феруму і ванадію коксом утворюється ферованадій – сплав заліза з ванадієм (35–70 % V).

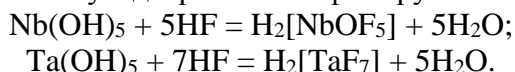
Танталоніобієві руди після збагачення сплавляють з содою за доступу кисню:



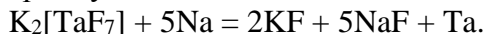
Спечену масу обробляють водою і лужний розчин ніобату і танталату натрію відділяють від осаду оксидів феруму і мангану. Потім дією кислоти на розчини Na_3NbO_4 і Na_3TaO_4 осаджують білі осадки гідроксидів ніобію і танталу:



Гідроксиди ніобію і танталу відокремлюють фільтруванням і розчиняють у HF:



Утворені фторокислоти цих металів нейтралізацією переводять в амонійні або калійні солі, які піддають фракційній кристалізації. Отримані солі фторокислот відновлюють металічним натрієм у спеціальних тиглях за високої температури:



Так само добувають ніобій. Крім того, ці метали можна добути електролізом розплавлених фторосолей $\text{K}_2[\text{EF}_7]$ з домішками відповідних оксидів, які розчиняються у розплавленій солі.

3. Фізичні властивості і застосування.

Ванадій і тантал – метали сіро-сталевого кольору, ніобій – білий блискучий метал. Всі ці метали тверді, мають високі температури плавлення та міцність, стійкі до дії води і повітря. Технічний ванадій крихкий, чистий – пластичний і ковкий.

Ванадій і ніобій майже не зазнають нейтронної корозії, тому їх застосовують в ядерній техніці. Ніобій і тантал використовують як легуючі добавки до сталей. Тантал завдяки надзвичайно високій корозійній стійкості використовують для виготовлення хімічних апаратів, медичних інструментів, у пластичній хірургії тощо. Ніобій і тантал застосовують у радіотехнічній та електровакуумній промисловості. Ванадій здебільшого застосовують у вигляді ферованадію. Для виготовлення деталей гідролітаків використовують сплави алюмінію з ванадієм, вони стійкі проти дії морської води.

4. Хімічні властивості.

За звичайної температури метали підгрупи Ванадію хімічно пасивні, що пояснюється наявністю на їхній поверхні захисної оксидної плівки. Активність цих металів дещо зростає при нагріванні.

У сполуках Ванадій та його аналоги здебільшого виявляють ступені окиснення +5, однак можуть мати також ступені окиснення +4, +3, +2.

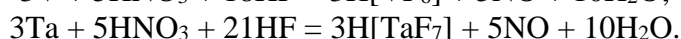
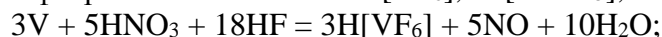
Хімічна активність металів знижується у ряду V–Nb–Ta, у такому ж порядку знижується здатність виявляти нижчі ступені окиснення.

Кислоти-неокисники на ванадій та його аналоги не діють. Хлороводень при нагріванні до 400–500 °C діє лише на ванадій з утворенням VCl₂.

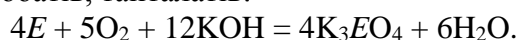
З кислотами-окисниками ці метали взаємодіють по-різному. Ванадій за кімнатної температури розчиняється лише у концентрованій HF і “царській горілці”, а при нагріванні – у концентрованих HNO₃ і H₂SO₄. Порошкоподібний ніобій при нагріванні до 70 °C частково розчиняється у концентрованій H₂SO₄:



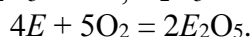
Нітратна кислота не взаємодіє ні з ніобієм, ні з танталом, фторидна – дуже повільно, найкраще метали підгрупи Ванадію розчиняються у суміші HNO₃ і HF з утворенням розчинних фторовмісних кислот – H[VF₆], H₂[NbOF₅], H₂[NbF₇], H₂[TaF₇]:



За наявності окисників ванадій, ніобій і тантал розчиняються в розплавлених лугах з утворенням ванадатів, ніобатів, танталатів:



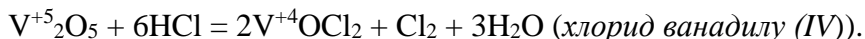
При нагріванні в атмосфері кисню метали підгрупи Ванадію утворюють порошкоподібні оксиди (Nb₂O₅ і Ta₂O₅ – білі, V₂O₅ – червоний):



Також відомі оксиди ванадію (IV), ванадію (III) і ванадію (II) – VO₂, V₂O₃, VO. Оксиди з нижчими ступенями окиснення ніобію, і особливо танталу, добути значно важче, ніж для ванадію. При нагріванні до 1000 °C у струмені водню Nb₂O₅ відновлюється лише до чорного NbO₂, а Ta₂O₅ взагалі не відновлюється.

Всі оксиди елементів підгрупи Ванадію, за винятком V₂O₅, безпосередньо з водою не сполучаються. V₂O₅ – кислотний оксид, Nb₂O₅ і Ta₂O₅ – амфотерні.

Отже, від V₂O₅ до Ta₂O₅ посилюються основні властивості, а в протилежному напрямку – окиснювальна здатність оксидів. Так, V₂O₅ може окиснювати концентровану HCl:

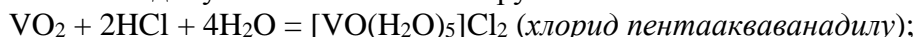


Щоб перевести сполуки Nb (V) і Ta (V) у нижчі ступені окиснення потрібні надзвичайно активні відновники і підвищена температура.

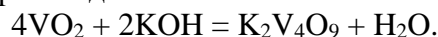
Оксид ванадію (II) VO має основні властивості, легко розчиняється у розведених кислотах. Розчини похідних [V(H₂O)₆]²⁺ мають фіолетове забарвлення, яке досить швидко переходить в зелене внаслідок окиснення цього іона до [V(H₂O)₆]³⁺. Гідроксид ванадію (II) V(OH)₂ утворюється при дії лугів на солі ванадію (II). Він також швидко окиснюється на повітрі.

Оксид ванадію (III) V₂O₃ розчиняється у кислотах з утворенням гідратованих іонів [V(H₂O)₆]³⁺, які надають розчину зеленого забарвлення. Гідроксид ванадію (III) V(OH)₃ отримують дією лугів на солі ванадію (III). V₂O₃ і V(OH)₃ – амфотерні з переважанням основних властивостей.

Оксид ванадію (IV) VO₂ утворюється при обережному відновленні V₂O₅ воднем. Оксид VO₂ має синьо-зелене забарвлення, у воді не розчиняється, має амфотерні властивості, тому розчиняється у кислотах і лугах. При розчиненні у кислотах утворюються солі ванадилу VO²⁺ синього кольору:



а при розчиненні у лугах – тетраванадити:



При сплавленні VO₂ з лугами утворюються ванадити складу Me⁺¹₂VO₃ і Me⁺¹₂V₂O₅. Ванадити дуже чутливі до дії окисників, в тім числі до кисню повітря.

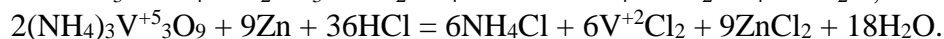
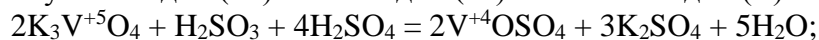
Оксид ванадію (V) має червоно-жовте забарвлення, належить до кислотних оксидів і є ангідридом слабкої кислоти HVO_3 . V_2O_5 швидко розчиняється у розчинах лугів з утворенням ванадатів різного складу: K_3VO_4 , $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{K}_3\text{V}_3\text{O}_9$.

V_2O_5 частково розчиняється у воді з утворенням декаванадатної кислоти $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$. У кристалічному стані добуто гідрати $\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ (тетраванадатна кислота) і HVO_3 (метаванадатна кислота).

V_2O_5 також розчиняється у концентрованих кислотах з утворенням сполук ванадилу (V), що містять групу VO_2^+ . Отже, оксид V_2O_5 виявляє дещо амфотерні властивості.

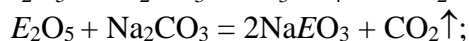
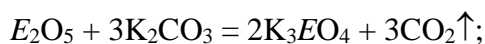
Хоча формули метаванадатів часто записують спрощено, наприклад метаванадат амонію NH_4VO_3 , який має широке застосування у лабораторній практиці, але реально метаванадати існують у полімерному стані. Так, із водних розчинів залежно від їх концентрації і рН середовища можна виділити орто-, ди-, тримета- і декаванадати.

Оксид V_2O_5 та відповідні йому кислоти і ванадати виступають окисниками в окисно-відновних реакціях. Залежно від кислотності середовища і природи відновника утворюються сполуки ванадію (IV) або ванадію (III) і навіть ванадію (II):



На відміну від ванадатних кислот, гідроксиди ніобію (V) і танталу (V) можна отримати лише непрямим способом. Їх добувають при дії розведених кислот на розчини ніобатів (або танталатів) лужних металів, внаслідок чого утворюються малорозчинні гідратовані оксиди $\text{E}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Це білі амфотерні речовини, із слабо вираженою основною функцією, вони погано розчиняються у кислотах, краще розчиняються у лугах і в концентрованих H_2SO_4 і HF .

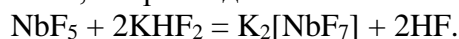
Відомі мета- ($\text{Me}^{+1}\text{EO}_3$), орто- ($\text{Me}^{+1}_3\text{EO}_4$), піро(ди)- ($\text{Me}^{+1}_4\text{E}_2\text{O}_7$), пента- ($\text{Me}^{+1}_7\text{E}_5\text{O}_{16}$) і гекса- ($\text{Me}^{+1}_8\text{E}_6\text{O}_{19}$) ніобати і танталати. Мета-, орто-, диніобати і танталати утворюються під час сплавлення E_2O_5 з лугами, оксидами або карбонатами лужних металів:



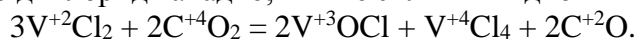
пента- і гексаніобати – внаслідок полімеризації аніонів орто- і дипіросолей у кислому середовищі.

При нагріванні метали підгрупи Ванадію сполучаються з галогенами з утворенням відповідних галогенідів. Найстійкішими є фториди, найменш стійкими – йодиди. У ряду V–Nb–Ta стійкість пентагалогенідів зростає. Так, NbJ_5 розкладається при нагріванні до температури, вищої за його температуру плавлення, а VCl_5 добути не вдалося.

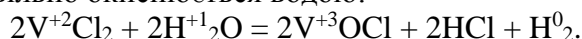
Ванадій та його аналоги також утворюють комплексні галогеніди. Із збільшення ролі *d*-підрівня зростає координаційне число. Для сполук ванадію характерні КЧ 4 і 6, а для сполук ніобію і танталу – 6 і 8, наприклад:



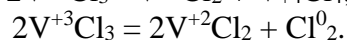
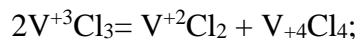
Відомі також галогеніди металів підгрупи Ванадію у нижчих ступенях окиснення. З них найкраще вивчено дихлорид ванадію, який є сильним відновником:



У розчині він повільно окиснюється водою:



Дигалогеніди металів підгрупи Ванадію утворюються в процесі нагрівання EF_3 , які піддаються диспропорціонуванню:



Всі галогеніди, у яких елементи підгрупи Ванадію виявляють нижчі ступені окиснення, є активним відновниками, причому здатність до відновлення від Ванадію до Танталу зростає.

При нагріванні порошкоподібних металів підгрупи Ванадію з азотом, сіркою або вуглецем утворюються відповідно нітриди (EN), сульфід (ES_2) і карбіди (EC і EC_2). Нітриди і карбіди цих металів мають високі температури плавлення і високу корозійну стійкість. Карбіди ніобію і танталу є винятково твердими і термостійкими матеріалами, температури плавлення яких відповідно становлять 3500 і 3900 °С. Вироби з них виготовляють методом порошкової металургії, їх застосовують у металообробній промисловості для виготовлення ріжучих інструментів.

З воднем V, Nb і Ta не утворюють стехіометричних сполук, однак легко утворюють тверді розчини. Порошкоподібні V, Nb і Ta адсорбують на своїй поверхні значні кількості водню. Склад гідридів за звичайних умов коливається від EH_2 до EH .

Література.

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов. – 4-е изд., испр. – Москва: Высш. шк., Изд. центр «Академия», 2001. – 743 с., ил.
2. Березан О.В. Збірник задач з хімії. – Тернопіль: Підручники і посібники, 2009. – 320 с.
3. Неділько С.А., Попель П.П. Загальна й неорганічна хімія: задачі та вправи. Навч. посібник. – К.: Либідь, 2001. – 400 с.
4. Лидин Р.А. и др. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр. / Р.А.Лидин, В.А.Молочко, Л.Л.Андреева; Под ред. Р.А.Лидина. – М.: Химия, 2000. – 480 с.: ил. ISBN -724-1163-0
5. Лидин Р.А. и др. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр. / Р.А.Лидин, В.А.Молочко, Л.Л.Андреева; Под ред. Р.А.Лидина. – М.: Химия, 2000. – 480 с.: ил. ISBN -724-1163-0
6. Кириченко В.І. Загальна хімія: Навчальний посібник. [для студ. інженер.–техн. спец. вищ. навч. закл.] / Віктор Іванович Кириченко; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №14/18.2–1285 від 03.06.2005]. – Київ: Вища шк., 2005. –639с.: іл., 83 рис., 80 табл. – Інформаційне середовище: на поч. розд. – Контрол. запитання: після розд. – Структурно-логічні схеми: після розд. – Бібліогр.: с. 635 (22 назви). – ISBN 966-642-182-8.
7. Михалічко Б.М. Курс загальної хімії. Теоретичні основи: Навчальний посібник / Михалічко Борис Миронович; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 1.4/18-Г-1180 від 22.11.2006]. – Київ: Знання, 2009. – 548 с. - Бібліогр.: с. 511 (21 назва). – Предм. покажч.: с. 543–548. – ISBN 978-966-346-712-2.
8. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.2: Химия непереходных элементов: Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2004.-368 с. ISBN 5-7695-1436-9.
9. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.1 : Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2007.-352 с. ISBN 5-7695-2532-0.
10. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.2 : Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2007.-400 с. ISBN 5-7695-2533-9.
11. Загальна та неорганічна хімія у двох частинах: Підручник. Частина II [для студ. вищ. навч. закл.] / О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовських, С.В. Іванов; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 212 від 03.06.1999]. – Київ: Пед. преса, 2000.

- 784с.: іл., 125 рис., 63 табл. – Бібліогр.: с. 771 (28 назв). – Імен. покажч.: с.772–773. – Предметн. покажч.: с.774–783. – ISBN 955-7320-13-8.
12. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія: Підручник [для студ. вищ. навч. закл.] / Неоніла Володимирівна Романова; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №13710594 від 30.06.1995]. – Київ: Ірпінь: ВТФ «Перун», 2004. – 480с.: 54 рис., 30 табл. – Бібліогр.: с. 465 (25 назв). – Імен. покажч.: с. 466–467. – Предм. покажч.: с. 468–477. – ISBN 966-569-106-6.
 13. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. – Москва: Высш. шк., 1997. – 527 с.
 14. Самостійна робота студентів при вивченні хімії: навч. посіб. / Ю.В. Ліцман, Л.І. Марченко, С.Ю. Лебедев.– Суми: Сумський державний університет, 2011. – 349 с. ISBN 978-966-657-338-7.
 15. Методичні вказівки до практичних робіт з загальної хімії (для студентів усіх спеціальностей) (Уклад.: Т.М.Волох, Н.М.Максименко, В.В.Приседський, Л.І.Рубльова, С.Г.Шейко; Під ред. В.В.Приседського. – Донецьк: ДонНТУ, 2005. – 183 с.
 16. Буря О.І., Повхан М.Ф., Чигвінцева О.П., Антрапцева Н.М. Загальна хімія: Навчальний посібник. – Дніпропетровськ: Наука і освіта, 2002. – 306 с.

Запитання для самоперевірки.

1. Загальна характеристика елементів підгрупи Ванадію. Будова атомів. Зміна атомних радіусів і енергії йонізації по групі.
2. Валентність і ступені оксидації. Зміна стійкості сполук у вищій ступені оксидації по групі.
3. Розповсюдженість та знаходження у природі.
4. Способи отримання.
5. Фізичні властивості.
6. Хімічні властивості. Хімічна активність при звичайній і високій температурах. Відношення до кисню, води, кислот, лугів. Відношення до «царської води», суміші нітратної і плавикової кислот. Взаємодія з галогенами.
7. Оксиди. Гідроксиди. Стан йонів Ванадію (+5) в кислих і лужних водних розчинах.
8. Оксиди і гідроксиди Ванадію (II, III, IV, V).
9. Оксиди і гідроксиди Ніобію і Танталу (V). Кислотно-основні властивості гідроксидів. Їх відношення до води, кислот, лугів.
10. Ванадати. Ізополі- і гетерополісполуки Ванадію.
11. Застосування Ванадію, Ніобію, Танталу і їх сполук.