Министерство образования Российской Федерации

**Уссурийский Государственный Педагогический Институт**

Биолого-химический факультет

**Курсовая работа**

**Пятая побочная подгруппа Переодической системы элементов Д.И. Менделеева**

**Выполнила:**

студентка 2 курса 521 группы

Савенко О.В.\_\_\_\_\_\_\_\_\_

**Научный руководитель:**

Ст. преподаватель

Карпенко Н.Н.\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Уссурийск, 2001 г.Содержание :

Глава I. Ванадий…………………………………………

I.1. История открытия элемента…………………………………………………

I.2. Характеристика элемента……………………………………………..….

I.3. Распространенность в природе………………………………………….

I.4. Химические свойства ванадия…………………………………………….

I.5. Оксиды ванадия…………………………………………………………….

I.6. Ванадиевые кислоты, основания и соли…………………………………

I.7. Органические соединения ванадия………………………………………

I.8. Потенциальная опасность для здоровья…………………………………

I.9. Физиологическое значение………………………………………….

I.10. Области применения ванадия……………………………………………..

Глава II. Характеристика элементов ниобия и

тантала…………………………………………………………………..

II.1. История открытия элементов…………………………………

Глава III. Ниобий…………………………………………………..

III.1. Ниобий в свободном состоянии………………………………………

III.2. Химические свойства ниобия………………………………………….

III.3. Оксиды ниобия, кислоты и их соли…………………………………..

III.4. Соединения ниобия…………………………………………………….

Глава IV. Тантал…………………………………………………………

IV.1. Тантал в свободном состоянии………………………………………….

IV.2. Химические свойства тантала…………………………………………….

IV.3. Химия танталовых соединений…………………………………………….

IV.4. Применение тантала и ниобия………………………………………………

Глава V. Нильсборий…………………………………………………

Литература…………………………………………………………

Глава I. Ванадий

**I.1 История открытия элемента**

Ванадий назван в честь богини красоты древних скандинавов — легендарной Фреи Ванадис. Это имя элементу дал в 1831 г. Гавриил Сефстрем, профессор Горного института в Стокгольме, Он выделил элемент из шлака, получающегося при плавке руды в доменных печах. Работу Г. Сефстрем осуществил вместе со своим учеником Иоганном Якобом Берцелиусом.

Объективность требует сказать, что до Г. Сефстрема этот элемент уже был выделен, и даже не один, а два раза. В 1801 г. мексиканский минералог Андрес Мигуэль дель Рио обнаружил в бурой свинцовой руде не встречавшийся прежде элемент и назвал его «эритронием». Однако он усомнился в своих выводах и решил, что имеет дело с недавно открытым хромом, поэтому не обнародовал своей находки. Чуть раньше Г. Сефстрема к открытию этого элемента подошел Фридрих Вёлер, тот самый, с именем которого связывают первый в истории синтез органического вещества в лаборатории. Ф. Вёлер исследовал привезенные из Мексики руды (с которыми имел дело и Дель Рио) и обнаружил в них нечто необычное, но тут он некстати заболел, а когда возобновил работу и определил, что имеет дело с новым элементом, то было уже поздно — Г. Сефстрем к этому времени опубликовал известие о своем открытии. Таким образом, честь открытия ванадия оставалась за Г. Сефстремом.

Ф. Велер же, «прозевавший» ванадий, так написал другу о своей неудаче: «Я был настоящим ослом, проглядев новый элемент в бурой свинцовой руде, и прав был Берцелиус, когда он не без иронии смеялся над тем, как неудачно и слабо, без упорства, стучался я в дом богини Ванадис» .

Однако на самом деле Сефстрем выделил из шлака не чистый металл, а твердые и жаростойкие его соединения — карбиды ванадия. Он получил порошок черного цвета, а в чистом виде ванадий — ковкий металл светло серого цвета. Но это выяснилось лишь после 1667 г. (т. е. более тридцати лет спустя после открытия Г. Сефстрема), когда ванадий и его соединения как следует изучили Генри Энфильд Роско и Эдуард Горне. В 1869 г. Г. Роско удалось впервые получить ванадий 96-процентной чистоты. Металл оказался хрупким и твердым, но только, что несколькими строчками выше говорилось, что ванадий — ковкий, а не хрупкий. Противоречия здесь нет. По мере  
удаления оставшихся 4% примесей ванадий становится  
все более пластичным и ковким. Впервые чистый ванадий получен в 1927 г.

**I.2. Характеристика элемента**

Ванадий считают как бы связующим между элементами первой и побочной подгрупп V группы. Его химия напоминает химию подгруппы азота тем, что в степени окисления +5 ванадию соответствует кислота НVО3, гораздо более устойчивая, чем кислоты сурьмы и висмута — членов главной подгруппы. В то же время этот элемент образует простое вещество, которое, подобно другим членам побочной подгруппы, является типичным устойчивым тугоплавким металлом.

По количеству степеней окисления ванадий напоминает азот. Ни у кого из его аналогов (ни у ниобия, ни у тантала) нет такого количества степеней окисления, как у ванадия. Точно известны четыре его состояния: +2, +3, +4 и +5. У азота есть еще два других: +1 и -3. Относительно недавно появилось сообщение о том, что при содержании кислорода 14,5—15,5 % происходит образование σ-фазы, близкой по составу к V2O. Наличие степени окисления +4 и +1 подтверждается органическими производными ванадия. Что же касается соединений с водородом, когда формально степень окисления соответствует -3, то ванадий обладает способностью растворять водород и при этом образовывать с ним гидрид.

По стабильности валентные состояния ванадия неравноценны. В обычных условиях самым устойчивым со­стоянием будет +4. В это состояние он может быть пе­реведен из +3 даже молекулярным кислородом, а из +5 восстановлен мягкими восстановителями. На этом основана, кстати сказать, ванадатометрия -определение при помощи соединений ванадия присутствия, например, ионов Fe2+, Os4+, Mo+5.

**I.3. Распространенность в природе**

На его долю приходится пять из каждых ста тысяч атомов земной коры. Однако число богатых месторожде­ний невелико. Первое из них было обнаружено в 1902г. в Испании - ванадий сопутствовал свинцу. Исключитель­ной по своему содержанию является руда, добываемая на высоте 4700 м в Перу: она состоит из сульфида вана­дия – V2S5. При обжиге получается одновременно два нужных экономике продукта: оксид серы (IV), необходи­мый для получения серной кислоты, и ванадий - для оборонной промышленности. Ведь ванадий - стратеги­ческое сырье, без него не обходится производство спе­циальных сортов стали.

Всего известно бо­лее 65 минералов, включающих ванадий. Интересной особенностью распространения этого элемента является его содержание в ископаемых растительного происхож­дения: углях, нефти, горючих сланцах и др. Вода морей содержит 0,3 г ванадия на 1000 т, и некоторые обитатели морей (морские ежи, голотурии) включают его в состав своего организма.

Долгое время не получали чистый ванадий, а когда это произошло, то оказалось, что свойства даже 96% ванадия резко отличаются от свойств 100 %. Это ме­талл серебристо-серого цвета, ковкий и пластичный. При температуре, близкой к абсолютному нулю (4,3 К), обладает сверхпроводимостью. Однако даже небольшие примеси кислорода, азота или водорода делают металл твердым и хрупким, как бы переводя его из типичного металла в нетипичный. В таком изменении свойств есть своя логика: по мере того как он все более насыщает­ся кислородом и переходит от VO к V2O5, его металли­ческий характер меняется на неметаллический.

Процесс получения чистого ванадия довольно слож­ный. Сначала стремятся получить его оксид (V2O5 или V2O3) или галогенид (VС13 или VI3), а затем применяют либо металлотермию:

V2O5 + 5Ca = 5CaO+2V;

2VCl3 + 3Mg== 3MgCl2+2V,

либо восстановление углем в вакууме:

V2О3 + 3C = 3CO+2V,

либо термическую диссоциацию в вакууме на горячей проволоке:

2VI3 = 2V+3I2

Последним способом получают металл высокой чистоты.

**I.3.1. Источники**

Основным источником поступления ванадия в подземные воды являются железные и полиметаллические руды, содержащие небольшую примесь ванадия, а также экологические факторы: сточные воды предприятий черной и цветной металлургии, добыча и переработка нефти, сжигание углеводородного топлива (например, выбросы автомобилей). Ванадий имеет свойство связываться с другими элементами и частицами и поэтому в основном задерживается в почве, где и остается длительное время. В растениях обнаруживаются только незначительные следы ванадия, что свидетельствует о его слабом накоплении в растительных тканях.

**I.3.2. Влияние на качество воды**

В воде ванадий образует устойчивые анионные комплексы (V4O12)4- и (V10O26)6-. В миграции ванадия существенна роль его растворенных комплексных соединений с органическими веществами, особенно с гумусовыми кислотами. Концентрация ванадия в природных водах ничтожна - сотые и тыс. доли мг/л. В таких количествах ванадий не оказывает сколько-нибудь значительного влияния на качество воды. Очевидно, этот факт и является причиной того, что ни ВОЗ, ни USEPA, ни ЕС содержание ванадия в воде не нормируют. По российским нормам предельно допустимая концентрация ванадия для питьевой воды составляет 0,1 мг/л. Практически такие концентрации могут встречаться только при проникновении в подземные воды ванадийсодержащих сточных вод.Технология удаления из воды: обратный осмос, ионный обмен, дистилляция.

**I.4. Химические свойства ванадия**

На воздухе ванадий не изменяется, устойчив он к во­де, к растворам минеральных солей и щелочей. Кислоты на него действуют только такие, которые одновременно являются окислителями. На холоде на него не действу­ют разбавленные азотная и серная кислоты. По-видимо­му, на поверхности металла образуется тончайшая плен­ка оксида, препятствующая дальнейшему окислению металла («пассивированное состояние»). Для того что­бы заставить пассивированный ванадий интенсивно реа­гировать, его нужно нагреть. При 600—700°С происхо­дит интенсивное окисление компактного металла, а в мелкораздробленном состоянии он вступает в реакции при более низкой температуре:

2V +5O22V2O52VO2 +O2;



2V +5F2VF5;



2V +2Cl2 в токе хлора t  VCl4

Прямым взаимодействием элементов при нагрева­нии могут быть получены сульфиды, карбиды, нитриды, арсениды, силициды. Для техники важны желто-бронзо­вый нитрид VN (tпл = 2050°С), устойчивый к воде и кислотам, а также обладающий высокой твердостью карбид VC (tпл = 2800 °С).

Ванадий очень чувствителен к примесям газов (O2, N2, H2), которые резко меняют его свойства, даже если присутствуют в самых незначительных количествам. Поэтому и сейчас можно в разных справочниках встре­тить различную температуру плавления ванадия. За­грязненный ванадий, в зависимости от чистоты и спосо­ба получения металла, может плавиться в интервале от 1700 до 1900°С. При чистоте 99,8 - 99,9 % его плот­ность равна 6,11 г/см3 при 20°С, температура плавле­ния составляет 1919°С, а температура кипения 3400 °С.

Металл исключительно стоек как в органических, так и в большинстве неорганических агрессивных средах. По стойкости к действию НС1, НВr и холодной серной кислоты он значительно превосходит титан и нержавею­щую сталь. С галогенами, за исключением самого агрес­сивного из них — фтора, соединений не образует. С фто­ром же дает кристаллы VF5, бесцветные, возгоняющиеся без превращения в жидкость при 111°С. Атмосфера из углекислого газа на металлический ванадий действует значительно слабее, чем на его аналоги - ниобий и тан­тал. Он обладает высокой стойкостью к расплавленным металлам, поэтому может применяться в конструкциях атомных реакторов, где расплавленные металлы исполь­зуются как теплоносители. Ванадий не ржавеет ни в пресной, ни в морской воде, ни в растворах щелочей. Действуют на него лишь расплавленные щелочи:

4V + 12NaOH + 5O2 = 4Na3VО4 + 6H2О

Из кислот на него действуют концентрированная сер­ная и азотная кислоты, плавиковая и их смеси:

V + 4H2SО4 = V(SО4)2 + 2H2О + 2SО2

Особенностью ванадия считается высокая раствори­мость в нем водорода. В результате такого взаимодейст­вия образуются твердые растворы и гидриды. Наиболее вероятная форма существования гидридов — металлооб­разные соединения с электронной проводимостью. Они способны довольно легко переходить в состояние сверх­проводимости. Гидриды ванадия могут с некоторыми твердыми или жидкими металлами образовывать рас­творы, в которых повышается растворимость водорода.

Самостоятельный интерес представляют карбиды ва­надия, так как по своим качествам дают для современной техники материал с весьма ценными свойствами. Они ис­ключительно тверды, тугоплавки и обладают хорошей электрической проводимостью. Ванадий способен для образования своих карбидов даже вытеснить другие ме­таллы из их карбидов:

3V + Fе3С = V3С + 3Fе

Известен целый ряд соединений ванадия с углеродом:

V3С; V2C; VC; VзС2; V4С3

С большинством членов главной подгруппы ванадий дает соединения как бинарные (т. е. состоящие только из двух элементов.), так и более сложного состава. Нит­риды образуются при взаимодействии порошка металла или его оксидов с газообразным аммиаком:

6V + 2NН3 = 2V3N + 3Н2

V2О2 + 2NH3 = 2VN + 2H2О + H2

Для, полупроводниковой техники интерес представляют фосфиды V3Р, V2P, VP, VP2 и арсениды V3As, VAs.

Комплексообразующие свойства ванадия проявляются в об­разовании соединений сложного состава типа фосфорно-ванадиевой кислоты H7PV12O36 или Н7[Р(V2O6)6].

**I.5. Оксиды ванадия**

В системе ванадий - кислород взаимодействие начи­нается при нагревании до температуры примерно 300°С. Получено большое количество оксидов ванадия, харак­тер которых постепенно меняется при переходе от низших оксидов к высшим. Относительно недавно обна­ружен низший оксид V2О. Он нестоек и по своему харак­теру близок к металлическому состоянию. Его светло-се­рые кристаллы отливают металлическим блеском, хоро­шо проводят электрический ток.

Оксид VO более стоек, нерастворим в воде, но раство­ряется в разбавленных кислотах с образованием двух­зарядного катиона V2+.

VO + H2SО4 = VSО4 + H2О

Водные растворы ванадия в такой степени окисления ок­рашены в фиолетовый, или в бледно-голубой цвет. Ра­створы солей иона V2+ неустойчивы и настолько сильные как восстановители, что при стоянии выделяют водород прямо из воды, а ион ванадия переходит в более устой­чивые высшие степени окисления. При добавлении к ра­створам любого даже слабого основания образуется бу­рый аморфный осадок V(OH)2. В чистом виде, однако, выделить его нельзя, так как на воздухе он быстро пре­вращается в серо-зеленый гидроксид V(ОН)3.

Из особенностей оксида можно отметить существование при определенных концентрациях ванадия димера V2О2, а также совершенно особое влияние температуры на его состояние. Оксиды обычно делаются нестойкими при вы­соких температурах и разлагаются. Здесь же наблюда­ется совершенно удивительное свойство: оксид VO ус­тойчив лишь при высокой температуре. Даже при мед­ленном и постепенном охлаждении он разлагается и пе­реходит в высшие оксиды.

Оксид ванадия, соответствующий степени окисления +3, имеет амфотерный характер с преобладанием ос­новных свойств. Как кислотные качества можно рассматривать образование им с оксидами MgO, MnO, СаО двойных соединений, а с Fe2О3, Сr2О3, Аs2О3 непрерыв­ный ряд твердых растворов. С оксидами же щелочных металлов Li2О и Na2О получаются соли LiVO3, NаVОз, которые можно считать ванадиевыми солями.

Внешне V2O3 - блестящие черные кристаллы (tпл = 1970°С), по структуре подобны корунду, в воде, ра­створах щелочей и кислотах не растворяются, кроме пла­виковой и азотной (быстрее всего в кипящей):

V2O3 + 6НМОз = 2V(NО3)3 + ЗН2O

Водные растворы таких солей окрашены в зеленый цвет. Из них добавлением аммиака можно осадить рыхлый се­ро-зеленый осадок, который считается гидроксидом ва­надия в степени окисления +3. Отметим, что такое состояние менее устойчиво и менее характерно для вана­дия, чем +4 и +5. Поэтому соединения ванадия со степенью окисления +3 стремятся перейти в более ста­бильное состояние и проявляют, следовательно, свойства восстановителей.

Сине-голубые кристаллы VO2 на воздухе теряют свою форму, так как вещество гигроскопично. Это наиболее устойчивый оксид ванадия, поэтому его можно получить либо окислением низших оксидов:

2V2О3 + О2 = 4VО2,

либо восстановлением высшего:

V2O5 + Н2С2О4 = 2VО2 + 2СО2 + Н2О

Оксид VO2 амфотерен и одинаково легко растворяется как в основаниях:

4VО2 + 2NaOH + 6H2О = Na2 [V4O5] • 7Н2O,

так и в кислотах:

VО2 + 2HC1 = VОСl2 + Н2O;

VO2 + H2SO4 = VOSO4 + H2O

Водный его раствор не изменяет цвета ни синей, ни крас­ной лакмусовой бумажек, т. е. его амфотерность распре­делена поровну между кислотными качествами и основ­ными. Водные растворы солей содержат ванадий не в виде простого катиона, а в виде иона ванадила, имеюще­го две формы существования: VO2+- и V2O24+ - и придаю­щего синий цвет растворам.

В щелочах образуются соли поливанадиевых кислот H4V4O9 или H2V2O5, называются соли ванадитами или поливанадатами. При величине рН = 4 из растворов со­лей можно осадить серовато-бурый аморфный гидроксид VO(OH)2. Если щелочность увеличить, при рН от 8 до 10 гидроксид (в соответствии со своими амфотерными каче­ствами) будет растворяться, превращаясь в соли. При сплавлении этого оксида ванадия с оксидами щелочнозе­мельных металлов получаются ванадаты:

VO2 + CaO = CaVO3

Могут образовываться три ряда ванадатов СаVО3, Са2VO4, Ca3VO5 со сложной структурой.

Наиболее важным и интересным, с точки зрения хи­мика, считается высший оксид ванадия V2O5, который может иметь вид красных или красно-желтых кристал­лов либо оранжевого порошка. Получается он по реак­ции ванадия с кислородом. При 600—700°С взаимодейст­вие идет очень быстро, так как образующийся оксид V2О5 расплавляется (tпл = 675°С) и скатывается с поверхности металлического ванадия. Лабораторный способ его получения — из метаванадата аммония;

2NH4VО3 = V2О5+2NH3+H2О

Высший оксид ванадия имеет ярко выраженный кис­лотный характер и при растворении в воде образует ва­надиевую кислоту:

V2О5 + Н2О = 2НVО3

Форма существования ванадия в растворе кислоты - в виде катиона VO2+, цвет раствора желтовато-оранже­вый. При растворении оксида ванадия (V) в основаниях получаются соли изомерных ванадиевых кислот, напоми­нающих фосфаты:

V2O5+2NaOH = 2NaVO3+H2O

V2O5+6NaOH = 2Na3VO4+3H2O

По форме они соответствуют *мета* - [НVO3], *орто* - [Н3VO4]и H2V2O7 пированадиевым кислотам. В этом отношении ванадий обнаруживает сходство уже не с азотом, а с фосфором.

Особенность ванадия (в степени окисления +5) при растворении в сильных кислотах — образовывать комп­лексные соединения, содержащие до девяти -двенадца­ти атомов ванадия на молекулу. Другим замечательным свойством оксида можно считать способность в расплав­ленном состоянии проводить электрический ток, скорее всего вследствие диссоциации на ионы:

V2O5 VO2+ + VO3-

А ведь пропускание электрического тока считается без­условной «привилегией» металлов. По этому свойству распознается принадлежность вещества к металлам или неметаллам.

Характер гидратных форм оксидов ванадия меняется закономерно с изменением степени его окисления. В со­стоянии наибольшего окисления он образует кислоты, по­добные кислотам фосфора и мышьяка, элементов, кото­рые являются соседями ванадия, но относятся к противо­положной подгруппе. Слово «противоположная» означа­ет, что элементы различных подгрупп одной группы — химические антиподы: для одних должны быть более характерны свойства металлов, а для других — неме­таллов. Но при сравнении членов обеих подгрупп мож­но заметить, что «противоположности» сближаются. У элементов побочной подгруппы все более усиливаются свойства неметаллов, характерные для главной подгруп­пы, и наоборот.

Ванадий в этом отношении служит примером. В выс­шей окислительной степени у него преобладают свойст­ва неметалла. При состоянии окисления +4 его гидро­ксид в одинаковой мере проявляет. Свойства обеих про­тивоположностей, т. е. он амфотерен.

Сопоставив приведенные данные об оксидах ванадия с аналогичными сведениями о подобных соединениях других членов V группы, можно прийти к следующему выводу: по количеству оксидов и по числу состояний окисления ванадий далеко превосходит не только членов побочной подгруппы (это естественно), но и некоторые элементы главной подгруппы. Если судить по кислород­ным соединениям (именно их особенности несколько де­сятилетий назад считались основным признаком сходст­ва и различия), то ванадий должен считаться более близким «родственником» азота, чем висмут, сурьма и даже мышьяк. Ведь эти элементы не образуют всех ти­пов оксидов, присущих азоту, а существующие у них по своим свойствам подобны оксидам фосфора.

### I.6. Ванадиевые кислоты, основания и соли

Ванадиевая кислота, подобно фосфорной и мышья­ковой имеет три формы: НVО3 *(мета-),* H3VO4 *(орто-),* H4V2O7 *(nupo-).* Сами кислоты в чистом виде не получа­ются, но соли их можно осадить из раствора. Например, регулированием кислотности среды можно выделить се­ребряную соль во всех трех формах (табл. 1).

#### *Таблица 1*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Среда | РН | Соль |
| Кислая | 4,3 – 4,7 | AgVO3 |
| Слабокислая | 5,5 – 5,8 | Ag4V2О7 |
| Почти нейтральная | 6 - 6,5 | Ag3VО4 |

Сам собой напрашивается вывод о сходстве солей вана­диевых и фосфорных кислот. Аналогичные соли были выделены и для других ионов металлов (например, соли натрия).

Наиболее устойчивой в водных растворах является метаванадиевая кислота, которая все время именуется как просто ванадиевая. Это соединение обладает призна­ками амфотерности, которые более значительны, чем у фосфорных кислот. Для нее возможны направления элек­тролитической диссоциации как с отщеплением Н+, так и ОН-.

VO3- + H+ HVO3  = VO2OH VO2 + + ОН-



Существование VO2- можно доказать тем, что соляная кислота реагирует с раствором ванадиевой кислоты и окисляется до свободного хлора:

2VO2+ + 2HCl  2V02 + + Cl2 + 2OH-

Следовательно, в этом случае проявляются некоторые признаки основания.

По цвету раствора и по солям, выделяющимся из не­го, можно судить, в форме ионов каких кислот присутствует ванадий в растворе.

При растворении в воде оксида ванадия (V) появля­ется желтая окраска, которая может меняться и даже исчезать совсем в зависимости от среды. Такая особен­ность объясняется возможностью ионаVO3- существовать в различных формах. Желтый цвет обусловлен при­сутствием этого иона в тримерной форме [V3О9]3-. При сильно щелочной среде раствор бесцветен: там находят­ся ионы пиро- и ортованадиевых кислот:

2[V309]3- + 60H- = 3[V2O7]4- + 3H2O;

[V2О7]4- + 2ОН- = 2[VO4]3- + Н2О

По мере уменьшения щелочности окраска опять становится желтой и даже оранжевой. Это связано с измене­нием формы существования иона VO3- от [V3О9]3- в щелочной среде и [VO4]3- в нейтральной до [V6O17]4- в кислой:

3[VО4]3- +6H+  = 3[V2 O9]3- + 3H2О;

2[V3О9]3- + 2H+ = [V6Ol7]4-+ H2О

При подщелачивании процесс идет в обратную сторону:

[V6O17] 4- + 2OН- = 2[V3О9]3- + H2O

Оранжевый цвет приписывается присутствию иона декаванадата:

5 [V6O17]*4- +* 2Н+ = 3[V10O28]6- + Н2О,

который может быть выделен из раствора в виде оран­жевой соли кальция Ca3V10O28.16H2О. Здесь приведены простейшие формулы. Реально же в небольших количествах присутствуют и другие соединения, заключающие в составе своей молекулы до 12 атомов ванадия.

Из солей ванадиевой кислоты растворимы соли од­новалентных металлов (К, Na и т.д.), а ванадаты ам­мония, двух- и трехвалентных металлов труднорастворимы. Из них особенно важен ванадат аммония. Из него при действии на его раствор сульфида аммония образу­ется вишнево-красный раствор тиосоли:

NH4VО3 + 4(NH4)2S + 3H2О = (NH4)3VS4 + 6NH4ОH

Пероксид водорода Н-О-О-Н производит в нем за­мену части атомов кислорода на пероксидную группу -O-O- и превращает его в перванадат:

2NH4VО3 + 3H2О2 = (NH4)2H2V2О10 + 2H2О

Сами по себе и в щелочной среде такие соединения ус­тойчивы, а при подкислении образуются свободные надкислоты общей формулы H4V2Ox (причем x > 7). Они постепенно разлагаются с выделением кислорода. Свой­ство давать пероксидные соединения характерно и для остальных членов подгруппы ванадия.

Из других солей пятивалентного ванадия достаточно полно охарактеризованы сульфид V2S5 и единственное соединение с галогенами - пентафторид ванадия VF5. Первое из этих двух соединений проще всего может быть получено в виде черного порошка нагреванием V2О3с серой при 350°С;

2V2O3 + 13S = 2V2S5 + 3SO2

При нагревании на воздухе он сгорает до V2S5, а при 400°С и в отсутствие воздуха способен распадаться на V2S3 и серу. В воде V2S5 практически нерастворим, но легко растворяется в щелочах.

Пентафторид может быть легко получен при взаимо­действии элементов (300°С), он представляет собой бес­цветное кристаллическое вещество. Возгоняется при 111°С, водой VF5 полностью гидролизуется. Ему соот­ветствует комплексная кислота H[VF6]. Сама она не выделена, но получены соли некоторых металлов - (ка­лия, серебра, бария). К нагреванию они не особенно ус­тойчивы:

K[VF6] 330°C  KF+VF5

В соединениях с серой и фтором ванадий выступает в роли типичного металла.

Таким образом, в кислородсодержащих кислотах и их солях он ведет себя как неметалл, но в других своих соединениях — как металл. Следовательно, пятивалент­ный ванадий проявляет свойства неметалла, и этому его качеству соответствуют кислоты, но он способен прояв­лять признаки металличности в некоторых соединениях.

Четырехвалентному ванадию соответствуют предпо­лагаемые кислотыH2V4О9; Н2VO3; H4VO4 и H6VO5. Со­единения элемента такой степени окисления становятся в растворе производными ванадила.

Ванадиюсо степенями окисления +3, +2 соответст­вуют основания V(OH)3 и V(OH)2. Оба они образуются при действии щелочи на растворы, содержащие соответ­ственно ионы V3+ и V2+. В этих состояниях окисления ионы ванадия ведут себя как типичные ионы металлов. Отличает их разве только неустойчивость. Ванадий стре­мится перейти в свое самое стабильное состояние +4. Поэтому оба основания на воздухе легко окисляются до степени окисления ванадия +4, т. е. являются восстано­вителями:

2V(OH)2 + O2 = 2VO(OH)2;

4V(ОН)3 + O2 = 4VО(ОН)2 + 2Н2O

Из-за своей неустойчивости в чистом виде гидроксиды не получены. Они могут существовать некоторое время при действии щелочей на растворы солей ванадия: V(ОН)3 в виде рыхлого зеленого осадка, а V(ОН)2 — бу­ро-коричневого.

Однако соли трехкислотного основания V(ОН)3 впол­не устойчивы. Безводный трифторид VF3 зеленовато-жел­того цвета плавится лишь при температуре выше 800°С. Трихлорид — красно-фиолетовые кристаллы — устойчив в отсутствие влаги. Менее устойчивы бромид и иодид.

Состояние окисления +2 ванадия наименее устойчи­во, поэтому ванадий, содержащийся в солях, стремится, отдав электрон или два, перейти в более глубокую сте­пень окисления. Все-таки осторожным восстановлением из смеси паров тетрахлорида и водорода может быть по­лучен дихлорид:

VCl4 + H2 = VCl2 + 2HCl.

в виде бледно-зеленых кристаллов. При растворении в воде сначала появляется фиолетовая окраска, которая быстро меняется на зеленую. Происходит переход вана­дия из двузарядного иона в трехзарядный:

V*2+-e =* V3*+*

На этом процесс не заканчивается, ванадий стремится перейти в наиболее стабильное состояние +4. Происхо­дит снова изменение цвета раствора. Подобным же об­разом ведут себя бромид и иодид.

**I.7. Органические соединения ванадия**

Ванадий в деятельности некоторых видов организмов играет важную и далеко еще не установленную роль. Известно, что не только соединения ванадия ядовиты, но также и пыль, появляющаяся при обработке металла. Однако некоторые растения (дуб, сахарная свекла, та­бак, бук и др.) содержат значительные количества ва­надия. Одним из активных собирателей ванадия являет­ся бледная поганка, хорошо знакомая каждому грибни­ку. В крови некоторых морских существ (голотурии, асцидии, морские ежи) содержание ванадия достигает 10 %, а концентрация может в миллиарды раз превы­шать концентрацию этого элемента в морской воде,

Он обнаружен в куриных яйцах и мясе кур, коровьем молоке и печени животных, есть и в мозгу человека. Сле­довательно, в небольших дозах он чем-то необходим ор­ганизмам. Эксперименты по добавлению соединений ва­надия в рацион быков и свиней показали, что при этом улучшается аппетит, и животные быстрее прибавляют в росте и массе. Предполагают, что микрокаталитические дозы ванадия ускоряют процессы окисления в биологи­ческих системах.

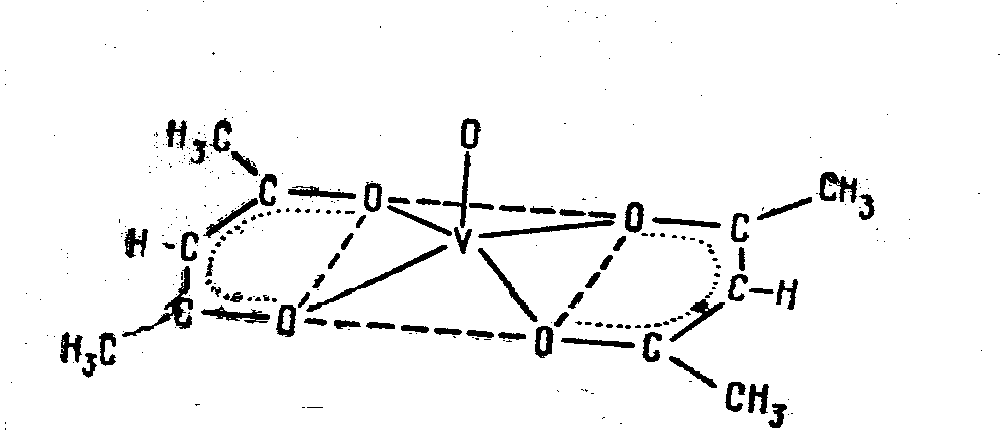


рис 1. Органический комплекс ванадия, обладающий каталитиче­ской активностью в органических реакциях.

Комплексные ванадиевые соединения с органически­ми реагентами (рис. 1) находят применение в аналити­ческой химии. Однако вопрос о состоянии ионов ванадия в этих соединениях и сегодня нельзя считать выяснен­ным до конца. Особенно это относится к состоянию ва­надия (V). Во многих случаях даже не определено, в какой форме — катионной или анионной — находится ванадий в органических соединениях. При образовании большинства органических соединений с ванадием он может быть в составе либо катионов VO3+, VO2+, VO(OH)2+, либо в виде анионов V4O112- и V6O174-.

Многие комплексы ванадия с органическими реаген­тами интенсивно окрашены и способны к изменению цве­та в зависимости от условий процесса и характера сре­ды. Все же следует сказать, что химия органических со­единений ванадия еще ждет своих исследователей.

**I.8. Потенциальная опасность для здоровья**

Наибольшему воздействию при вдыхании содержащей ванадий пыли подвержены легкие, бронхи, глаза. Рабочие, вдыхавшие такую пыль даже непродолжительное время жалуются на раздражение и хрипы в легких, кашель, боли в груди, насморк и першение в горле. Иногда наблюдается удушье, зеленоватый налет на языке и побледнение кожных покровов. Правда, эти признаки исчезают уже вскоре после прекращения вдыхания загрязненного воздуха. Аналогичные результаты были получены и на животных. По данным Агентства по учету токсических веществ и болезней США. Других типов воздействия ванадия на организм человека не наблюдается. Данные об отрицательном влиянии ванадии при его поступлении с пищей или при кожном контакте отсутствуют. Тем не менее, опыты, проводившиеся на животных показали, что воздействие сверхвысоких доз ванадия приводит к смертельному исходу. У беременных животных, подвергавшихся воздействию несколько меньших доз наблюдались дефекты у новорожденных. У животных, долгое время вдыхавших или получавших с пищей значительные количества ванадия появлялись незначительные проблемы с печенью и почками. Следует отметить, что те дозы ванадия, которые использовались в опытах многократно превышают концентрации, имеющие место в природе.

Департамент здравоохранения США, Агентство по исследованию рака и Агентство по охране окружающей среды США не относят ванадий к числу канцерогенов. При исследовании животных, длительное время получавших повышенные дозы ванадия с водой, рост числа опухолевых заболеваний не выявлен.

**I.9. Физиологическое значение**

Суммируя различные источники, можно сказать, что ванадий - это микроэлемент, участвующий в регулировании углеводного обмена, сердечно-сосудистой деятельности (в частности, уменьшает выработку холестерина). Ванадий участвует также в процессах формирования костей и зубов, роста и метаболизма жиров, а также стимулирует рост и репродукцию клеток, действуя при этом как противораковое средство. Ванадий вместе с цирконием, сопутствуя серебру, благотворно действует на функции паренхиматозных органов (печень, селезенка, легкие), щитовидной и поджелудочной желез, гипофиза, половых органов, мышечной системы.

Хотя дефицит ванадия у человека - редкое явление, однако у подопытных животных нехватка ванадия приводит к ухудшению роста зубов, костей, хрящей и мускулов, а также ослаблению функции размножения. Существуют также американские данные о том, что недостаток ванадия связан с развитием диабета. По крайней мере дефицит ванадия, наряду с недостатком хрома и цинка, является одним из важнейших индикаторов симптомов диабета. Депонируется ванадий в основном в костных и жировых тканях.

Уровень суточной потребности организма человека в ванадии не установлен, но по экспертным оценкам составляет около 2 мг в день.

**I.10. Области применения ванадия**

Этот элемент получил вполне заслуженно название «витамин для стали». Половина легированных сталей всего мирового производства содержит добавки ванадия. Именно на это в виде феррованадия идет 95% от общего добываемого количества этого металла. Сплав, содержа­щий ванадий, становится тверже, выдерживает значи­тельные динамические нагрузки и меньше истирается. Ванадий обладает высоким сродством к азоту, кислоро­ду и углероду. Соединяясь с малыми их количествами, он значительно повышает качество стали, делает ее мел­козернистой и более вязкой. Она легче переносит удар и изгиб, лучше противостоит разрыву. Легкость ванадия передается сплавам, и они становятся особенно ценными там, где масса играет решающую роль, — в авиации и автомобилестроении.

Другая основная область его применения — химиче­ская промышленность. Ванадиевые катализаторы соче­тают способность ускорять получение весьма ценных продуктов со стойкостью к большинству контактных ядов. Такие катализаторы сыграли решающую роль по усовершенствованию технологии получения серной кис­лоты и увеличению мощности установок. Другие важные процессы, где используются соединения ванадия: произ­водства анилина, щавелевой кислоты, переработка наф­талина и др. Одна массовая часть катализирует превра­щение 200 тыс. массовых частей соли анилина в краси­тель — черный анилин.

Из других областей использования ванадия можно указать медицину, где некоторые соединения ванадия применяют как дезинфицирующие и лечебные препараты, а также производство сплавов с алюминием, медью и никелем. Такие сплавы, содержащие добавки ванадия от 0,5 до 20%, улучшают качество бронз и латуней, придают хи­мическую стойкость никелевым сплавам, а золоту сообщают не свойственную ему твердость.

### Глава II. Характеристика элементов ниобия и тантала

По размеру, как атомов, так и ионов ниобий и тантал близки друг к другу, поэтому их свойства как элементов целесообразно рассмотреть одновременно. Одинаковые объемы атомов объясняются тем, что член VI периода — тантал следует в этом периоде почти сразу же за лантаноидами, у которых происходит заполнение электронами не внешнего, а третьего снаружи слоя. Это приводит к так называемому лантаноидному сжатию — увеличи­вающееся количество внутренних отрицательно заря­женных электронов сильнее притягивается положитель­но заряженным ядром. Вследствие этого радиус атома с увеличением порядкового номера элемента не только не увеличивается, но даже несколько уменьшается.

По сравнению со свойствами ванадия характер эле­ментов сдвигается заметно в сторону усиления металли­ческих качеств. Степени окисления меняют свой харак­тер и устойчивость. Низшие положительные степени оки­сления нестабильны, поэтому их соединения малочислен­ны и плохо изучены. Отличие от ванадия состоит и в том, что их единственным стабильным состоянием явля­ется не +4 (как у V), а .+.5. Причем характер соедине­ний в этом случае для ниобия и тантала несколько различается (например, по кислотным свойствам оксидов).

Разница в химических свойствах ниобия и тантала основывается на различной структуре электронных обо­лочек их атомов. На внешнем слое у ниобия один элект­рон, а у тантала — два:

Nb 4d45 *s1* Та 5 *d3* 6 *s2*

Следовательно, у ниобия наблюдается отклонение от обычной последовательности заполнения электронами энергетических орбиталей.Один из двух электронов, имевшихся на внешнем слое у идущего перед ниобием элемента (циркония), переходит на 4d-орбиталь внут­реннего второго снаружи слоя. Связь электронов с ядром в ячейках 4d4 и 5s1 примерно одинакова: разница состав­ляет всего около 7 эВ. К тому же расположение элект­ронов позволяет им иметь одинаково направленные спи­ны. Эти особенности облегчают атому ниобия возмож­ность использования всех своих пяти валентных элект­ронов при химических реакциях.

Тантал находится в 5d-группе переходных металлов. Структура его атома такова, что в ней сохраняется два электрона на внешнем уровне. При химических взаимо­действиях нужно затратить энергию, чтобы произошел переход одного из двух электронов с 6s2-орбитали на р- или d-орбиталь соответственно внешнего или предвнешнего энергетического слоя. Необходимостью допол­нительной энергии и объясняется химическая инертность тантала по сравнению с ниобием. Ниобий и в виде ме­талла химически более активен, и его высший оксид об­ладает более выраженными кислотными свойствами, чем оксид тантала. В водных растворах ионы ниобия срав­нительно легче восстанавливаются, тогда как у тантала все эти качества обнаруживаются в меньшей степени.

В исследованиях по химии этих двух элементов ука­зывается на существование состояний окисления +5, +4, +3, +2 и даже +1. Однако во всех работах отме­чается, что соединения ниобия и тантала низших степе­ней окисления образуются с. трудом и не имеют боль­шого значения в практическом использовании элементов.

**II.1. История открытия элементов**

Элементы, образующие в семействе V группы свою «ветвь», похожи друг на друга не только по своим свойствам, но и «родственники» по названиям: ванадии, ниобий, тантал. Во-первых, наименования всех трех относятся к области мифологии. Во-вторых, в названиях указана прямая родственная связь: в древнегреческой мифологии Ниобея является дочерью Тантала.

Имя «ниобий» дал элементу немецкий химик Генрих Розе. Тем самым подчеркивалось сходство нового (как был уверен Г. Розе) элемента с уже известным к 1844 г. танталом. Как оказалось впоследствии, это было второе рождение элемента, первое произошло в 1801 г. Английский ученый Чарлз Хатчет изучал черный минерал, присланный из недавно образовавшихся Соединенных Штатов Америки. Работая с этим минералом, он выделил оксид неизвестного прежде элемента. Элемент Хатчет назвал колумбием, подчеркивая его заокеанское происхождение. Черный минерал получил название «колумбит».

Через год в 1802 г. шведский химик Андерс Густав Экеберг обнаружил в одной из финляндских руд новый химический элемент. А. Экеберг не знал об открытии Ч. Хатчета и поэтому новому элементу дал наименование «тантал», а руда стала называться танталитом. Сходство тантал и колумбия и их соединений между собой было так велико (с точки зрения тогдашних химиков), что свыше сорока лет подавляющее большинство химиков считало: Колумбии и тантал—один и тот же элемент.

За этим элементом прочно закрепилось название «тантал». Поводом к такому названию послужило необычное для металлического оксида свойство: он не способен «насыщаться» — образовывать соли с кислотами.

Как известно, мифологический герой Тантал был осужден богами на вечный голод и жажду. Муки его усугублялись видом все время ускользающих от его уст водяных струй и сочных плодов.

Сильно меняющаяся от образца к образцу плотность оксида тантала заставила предположить присутствие в ней какого-то другого элемента, очень похожего на тантал, а потому трудно отделимого от него. Поэтому, когда в 1844 г. Г. Розе исследовал образцы колумбита, найденные в Баварии, он вновь столкнулся с оксидами не одного, а сразу двух металлов. Поскольку считалось, что Колумбии и тантал — это один элемент, то Розе счел возможным дать название элементу, образующему второй оксид. Подчеркивая сходство, он назвал этот второй элемент, входящий в минерал, ниобием, по имени Ниобеи, дочери легендарного Тантала. Впрочем, как Г. Розе, так и Ч. Хатчет не сумели получить ниобий в свободном состоянии. Металлическнй ниобий был впервые получен лишь в 1866 г. шведским ученым Бломстрадом при восстановлении хлорида ниобия водородом.

Приключения же с названием элемента ниобия кончились лишь в 1950 г. До этого в разных странах его называли по-разному. Если металл колумбии (как его назвали в Америке) попадал из США в Англию, то он продолжал называться колумбием. Если металл попадал в другие страны, то становился ниобием. Конец этой разноголосице положил Международный союз по теоретической и прикладной химии (IUPAC). Было решено, узаконить повсюду название элемента «ниобий», а за основным минералом состава (Fе, Мn)(Nb, Та)2О6 закрепить название «колумбит»

###### Глава III. Ниобий

Ниобий — это химический элементXX в.в прямом и переносном смысле. Хотя как элемент его открыли в самом начале XIX в. (1801 г**.),** но как металл был получен лишь век спустя (1907 г.), а сейчас без него не может обойтись техника двадцатого столетия. Получение коррозионноустойчивых и сверхжаропрочных сталей, конструирование аппаратуры для атомных реакторов, ракетная и космическая техника — вот далеко не полный пе­речень отраслей современной Промышленности, которые не могут обходиться без этого металла.

В свободном виде ниобий в природе не встречается, а в минералах почти всегда находится с танталом. Ниобиево-танталовых минералов сейчас насчитывается более семидесяти. Основные—это колумбит-танталит (Fe, Мn) (Та, Мn)2O6, в нем 85% - высших оксидов ниобия и тантала; лопарит (Na, Се, Са, Sr) (Nb, Ti) O3 содержит 8—10% ниобия; (Nb, Та)2 O5; в пирохлор (Na, Ca)2(Nb, Ti) 2 O6(F, ОН) входит до 65% оксида ниобия (V).

**III.1. Ниобий в свободном состоянии**

Он настолько красив, что одно время пытались из не­го делать ювелирные изделия: своим светло-серым цветом ниобий напоминает платину. Несмотря на высокие температуры плавления (2500°С) и кипения (4840°C), из него легко можно сделать любое изделие. Металл на­столько пластичен, что его можно обрабатывать на холо­ду. Очень важно, что ниобий сохраняет свои механиче­ские свойства при высоких температурах. Правда, как и в случае ванадия, даже небольшие примеси водорода, азота, углерода и кислорода сильно уменьшают пластич­ность и повышают твердость. Ниобий становится хруп­ким при температуре от — 100 до — 200 °С.

Получение ниобия в сверхчистом и компактном виде стало возможным с привлечением техники последних лет. Весь технологический процесс сложен и трудоемок. В принципе он делится на 4 этапа:

1. получение концент­рата: феррониобия или ферротанталониобия;
2. вскры­тие концентрата — перевод ниобия (и тантала) в какие-либо нерастворимые соединения, чтобы отделить от ос­новной массы концентрата;
3. разделение ниобия и тан­тала и получение их индивидуальных соединений;
4. по­лучение и рафинирование металлов.

Первые два этапа довольно просты и обычны, хотя и трудоемки. Степень разделения ниобия и тантала определяется третьим этапом. Стремление получить как можно больше ниобия и особенно тантала заставило изыскать новейшие методы разделения: избирательной экстракции, ионного обмена, ректификации соединений этих элементов с галогенами. В результате получают либо оксид, либо пятихлориды тантала и ниобия в отдель­ности. На последнем этапе применяют восстановление углем (сажей) в токе водорода при 1800°С, а затем тем­пературу повышают до 1900°С и понижают давление. Получившийся при взаимодействии с углем карбид всту­пает в реакцию с Nb2O5:

2Nb2O5 + 5NbC = 9Nb + 5CO3,

и появляется порошок ниобия. Если в результате отделе­ния ниобия от тантала получен не оксид, а соль, то ее обрабатывают металлическим натрием при 1000°С и также получают порошкообразный ниобий. Поэтому при дальнейшем превращении порошка в компактный моно­лит проводят переплавку в дуговой печи, а для получения монокристаллов особо чистого ниобия используют электроннолучевую и зонную плавку.

**III.2. Химические свойства ниобия**

Ниобий особенно ценится за его устойчивость к дей­ствию неорганических и органических веществ.

Есть разница в химическом поведении порошкообраз­ного и кускового металла. Последний более устойчив. Металлы на него не действуют, даже если нагреть их до высоких температур. Жидкие щелочные металлы и их сплавы, висмут, свинец, ртуть, олово могут находиться в контакте с ниобием долго, не меняя его свойств. С ним ничего не могут поделать даже такие сильные окислители, как хлорная кислота, «царская водка», не говоря уж об азотной, серной, соляной и всех прочих. Растворы ще­лочей на ниобий тоже не действуют.

Существует, однако, три реагента, которые могут переводить металлический ниобий в химические соедине­ния. Одним из них является расплав гидроксида какого-либо щелочного металла:

4Nb+4NaOH+5О2 = 4NaNbO3+2H2О

Двумя другими являются плавиковая кислота (HF) или ее смесь с азотной (HF+HNO). При этом образуются фторидные комплексы, состав которых в значи­тельной степени зависит от условий проведения реакции. Элемент в любом случае входит в состав аниона типа [NbOF5]2- или [Nb(OH)2F5]2-.

Если же взять порошкообразный ниобий, то он не­сколько более активен. Например, в расплавленном нитрате натрия он даже воспламеняется, превращаясь в ок­сид. Компактный ниобий начинает окисляться при нагре­вании выше 200°С, а порошок покрывается окисной пленкой уже при 150°С. При этом проявляется одно из чу­десных свойств этого металла — он сохраняет пластич­ность.

В виде опилок при нагревании выше 900°С он пол­ностью сгорает до Nb2O5. Энергично сгорает в токе хлора:

2Nb + 5Cl2 = 2NbCl5

При нагревании реагирует с серой. С большинством ме­таллов он сплавляется с трудом. Исключение, пожалуй, составляют лишь два: железо, с которым образуются твердые растворы разного отношения, да алюминий, име­ющий с ниобием соединение Al2Nb.

Какие же качества ниобия помогают ему сопротив­ляться действию сильнейших кислот—окислителей? Оказывается, это относится не к свойствам металла, а к особенностям его оксидов. При соприкосновении с окис­лителями на поверхности металла возникает тончайший (поэтому он и незаметен), но очень плотный слой окси­дов. Этот слой встает неодолимой преградой на пути окислителя к чистой металлической поверхности. Про­никнуть сквозь него могут только некоторые химические реагенты, в частности анион фтора. Следовательно, по существу металл окисляется, но практически результатов окисления незаметно из-за присутствия тонкой защит­ной пленки. Пассивность по отношению к разбавленной серной кислоте используют для создания выпрямителя переменного тока. Устроен он просто: платиновая и ниобиевая пластинки погружены в 0,05 м. раствор серной кислоты. Ниобий в пассивированном состоянии может проводить ток, если является отрицательным электро­дом — катодом, т. е. электроны могут проходить сквозь слой оксидов только со стороны металла. Из раствора путь электронам закрыт. Поэтому, когда через такой прибор пропускают переменный ток, то проходит только одна фаза, для которой платина — анод, а ниобий — ка­тод.

### III.3. Оксиды ниобия, кислоты и их соли

Число соединений с кислородом у ниобия невелико, значительно меньше, чем у ванадия. Объясняется это тем, что в соединениях, соответствующих степени окис­ления +4, +3 и +2, ниобий крайне неустойчив. Если атом этого элемента начал отдавать электроны, то он стремится отдавать все пять, чтобы обнажить стабиль­ную электронную конфигурацию.

Если сравнивать ионы одной и той же степени окис­ления двух соседей по группе — ванадия и ниобия, то обнаруживается усиление свойств в сторону металлов. Кислотный характер оксида Nb2O5заметно слабее, чем у оксида ванадия (V). Кислоту при растворении он не образует. Лишь при сплавлении со щелочами или карбо­натами проявляются его кислотные свойства:

Nb2O5 + 3Nа2СО3 = 2Nа3NbO4 + ЗС02

Эта соль - ортониобат натрия - похожа на такие же соли ортофосфорной и ортованадиевой кислот. Однако у фосфора и мышьяка ортоформа самая устойчивая, а по­пытка получить ортониобат в чистом виде не удается. При обработке сплава водой выделяется не соль Nа3NbO4, а метаниобат NaNbO3. Это бесцветный труднорастворимый в холодной воде мелкокристаллический порошок. Следовательно, у ниобия в высшей степени окисления более устойчива не орто- , а мета-форма со­единений.

Из других соединений оксида ниобия (V) с основны­ми оксидами известны диниобаты K4Nb2O7, напоминающие о пирокислотах, и полиниобаты (как тень полифос­форных и поливанадиевых кислот) с примерными форму­лами K7Nb5O16.nH2O и K8Nb6O19.mH2O. Упомянутые со­ли, отвечающие высшему оксиду ниобия, содержат этот элемент в составе аниона. Форма этих солей позволяет считать их производными ниобиевых. кислот. В чистом виде эти кислоты получить нельзя, так как их скорее можно рассматривать как оксиды, имеющие связь с мо­лекулами воды. Например, мета-форма *—* это Nb2O5. H2O, а орго-форма Nb2O5. 3H2O. Наряду с такого рода соеди­нениями у ниобия есть и другие, где он уже входит в состав катиона. Ниобий не образует простых солей типа сульфатов, нитратов и т. д. При взаимодействии с гидро­сульфатом натрия NaHSО4 или с оксидом азота N2О4 появляются вещества со сложным катионом: Nb2О2(SО4)3. Катионы в этих солях напо­минают катион ванадия с той лишь разницей, что здесь ион пятизарядный, а у ванадия степень окисления в ионе ванадила равна четырем. Такой же катион NbO3+ вхо­дит, в состав некоторых комплексных солей. Оксид Nb2O5 довольно легко растворяется в водной фтористоводородной кислоте. Из таких растворов можно выделить комп­лексную соль K2[NbOF6]**.** H2O.

На основании рассмотренных реакций можно сделать вывод, что ниобий в своей высшей степени окисления может входить как в состав анионов, так и в состав катиона. Это значит, что пятивалентный ниобий амфотерен, но все же со значительным преобладанием кислотных свойств.

Существует несколько способов получения Nb2O5. Во-первых, взаимодействие ниобия с кислородом при нагревании. Во-вторых, прокаливание на воздухе солей ниобия: сульфида, нитрида или карбида. В-третьих — наиболее обычный метод — обезвоживание гидратов. Из водных растворов солей концентрированными кислотами осаждается гидратированный оксид Nb2O5**.** xH2O. Затем при разбавлении растворов происходит выпадение бело­го осадка оксида. Обезвоживание осадка Nb2O5 **.** xH2O со­провождается выделением теплоты. Вся масса накаляется. Происходит это из-за превращения аморфного окси­да в кристаллическую форму. Оксид ниобия может быть двух цветов. В обычных условиях белый, но при нагрева­нии приобретает желтую окраску. Стоит, однако, охла­дить оксид, как цвет исчезает. Оксид тугоплавок (tпл =1460°С) и нелетуч.

Более низким степеням окисления ниобия соответствуют NbО2 и NbО. Первый из этих двух представляет со­бой черный с голубым отливом порошок. Получают NbO2 из Nb2O5, отбирая кислород магнием или водоро­дом при температуре около тысячи градусов:

Nb2O5 + Н2 = 2NbО2 + Н2О

На воздухе это соединение легко переходит обратно в высший оксид Nb2O5. Характер его довольно скрытный, так как оксид нерастворим ни в воде, ни в кислотах. Все же ему приписывают кислотный характер на осно­вании взаимодействия с горячей водной щелочью; при этом, однако, идет окисление до пятизарядного иона.

Казалось бы, разница в один электрон не так уж ве­лика, но в отличие от Nb2O5, оксид NbO2 проводит элект­рический ток. Очевидно, в этом соединении существует связь металл - металл. Если воспользоваться этим каче­ством, то при нагревании сильным переменным током можно заставить NbO2 отдать свой кислород.

При потере кислорода NbO2 переходит в оксид NbO, в дальнейшем довольно быстро отщепляется и весь кис­лород. О низшем оксиде ниобия NbО известно немного. Он имеет металлический блеск и по виду схож с метал­лом. Прекрасно проводит электрический ток. Словом, ведет себя так, будто кислорода в его составе вовсе и нет. Даже, подобно типичному металлу, бурно реагирует с хлором при нагревании и превращается в оксихлорид:

2NbO + 3Cl2=2NbOCl3

Из соляной кислоты вытесняет водород (будто и не ок­сид он вовсе, а металл вроде цинка):

2NbO + 6HCl = 2NbOCl3 + 3H2

Получить в чистом виде NbО можно прокаливанием уже упоминавшейся комплексной соли K2[NbOF5] с метал­лическим натрием:

К2[NbOF5] + 3Na = NbO + 2KF + 3NaF

Оксид NbO имеет самую высокую из всех ниобиевых оксидов температуру плавления 1935**°**С**.** Чтобы очистить ниобий от кислорода, температуру повышают до 2300 — 2350**°**С**,** тогда одновременно с испарением происходит распад NbO на кислород и металл. Происходит рафинирование (очистка) металла.

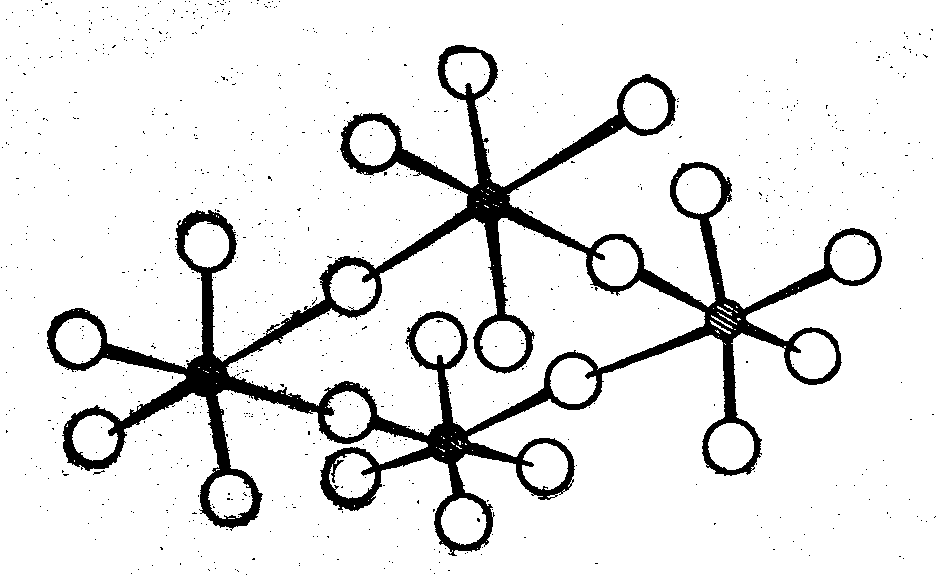
**III.4. Соединения ниобия**

Рассказ об элементе был бы не полным без упоминания о его соединениях с галогенами, карбидами и нитри­дами. Это важно по двум причинам. Во-первых, благода­ря фторидным комплексам удается отделить ниобий от его вечного спутника тантала. Во-вторых, эти соединения приоткрывают нам качества ниобия как металла.

Взаимодействие галогенов с металлическим ниобием:

2Nb + 5Cl2 = 2NbCl5 могут быть получены, все возможные пентагалогениды ниобия.

Пентафторид NbF5 (tпл = 76 °С) в жидком состоя­нии и в парах бесцветен. Подобно пятифтористому вана­дию, в жидком состоянии он полимерен. Атомы ниобия соединены друг с другом через атомы фтора. В твердом виде имеет структуру, состоящую из четырех молекул (рис. 2).



*Рис. 2. Структура NbF5 и TaF5 в твердом виде состоит из четырех молекул.*

Растворы в фтористоводбродной кислоте H2F2 содержат различные комплексные ионы:

NbF5 + H2F2 = Н2 [NbF7] ;

NbF5 + H2O = H2[NbOF5]

Калиевая соль K2[NbOF5] . H2O важна для отделения ниобия от тантала, так как в отличие от соли тантала она хорошо растворима.

Остальные пентагалогениды ниобия ярко окрашены: NbCl5 желтый, NbBr5 пурпурно-красный, NbI2 коричневый. Все они возгоняются без разложения в атмосфере соответствующего галогена; в паре они мономеры. Тем­пературы их плавления и кипения возрастают при пе­реходе от хлора к брому и иоду. Некоторые из способов получения пентагалогенидов таковы:

2Nb+5I22NbI5;



Nb2O5+5C+5Cl22NbCl5+5CO;.



2NbCl5+5F22NbF5+5Cl2



Пентагалогениды хорошо растворяются в органических растворителях: эфире, хлороформе, спирте. Водой, одна­ко, полностью разлагаются -гидролизуются. В результате гидролиза получаются две кислоты -галогеноводородная и ниобиевая. Например,

NbCl5 + 4H2О = 5HCl + H3NbО4

Когда гидролиз нежелателен, то вводят какую-либо силь­ную кислоту и равновесие написанного выше процесса смещается в сторону NbCl5. В таком случае пентагалогенид растворяется, не подвергаясь гидролизу,

Особую признательность у металлургов заслужил карбид ниобия. В любой стали, есть углерод; ниобий, связывая его в карбид, повышает качества легированной стали. Обычно при сварке нержавеющей стали, шов имеет меньшую прочность. Введение ниобия в количестве 200 г на тонну помогает исправить этот недостаток. При на­гревании ниобий раньше всех других металлов стали образует соединение с углеродом - карбид. Это соедине­ние достаточно пластичное и в то же время способно выдерживать температуру до 3500**°**С**.** Слоя карбида толщиной всего в полмиллиметра достаточно, чтобы оградить от коррозии металлы и, что особенно ценно, графит. Карбид может получаться при нагревании металла или оксид ниобия (V) с углеродом или углеродсодержащими газами (СН4, СО).

Нитрид ниобия - соединение, на которое не действуют никакие кислоты и даже «царская водка» при кипячении; устойчив по отношению к воде. Единственное, с чем его можно заставить вступить во взаимодействие, - кипящая щелочь. В этом случае он разлагается с выделением аммиака.

Нитрид NbN светло-серый с желтоватым оттенком. Он тугоплавок (тем. пл. 2300°С), имеет замечательную особенность — при температуре, близкой к абсолютному нулю (15,6 К, или -267,4 °С), обладает сверхпроводимостью.

Из соединений, содержащих ниобий в более низкой степени окисления, более всего известны галогениды. Все низшие галогениды - твердые кристаллические вещества темного цвета (от темно-красного до черного). Устойчивость их уменьшается по мере понижения степени окисления металла.

Глава IV. Тантал

В честь древнего героя Тантала назван металл, зна­чение которого в наши дни неизменно растет. С каждым годом расширяется круг его применений, а вместе с этим и потребность в нем. Однако руды его редки и со­держание в них тантала невысокое.

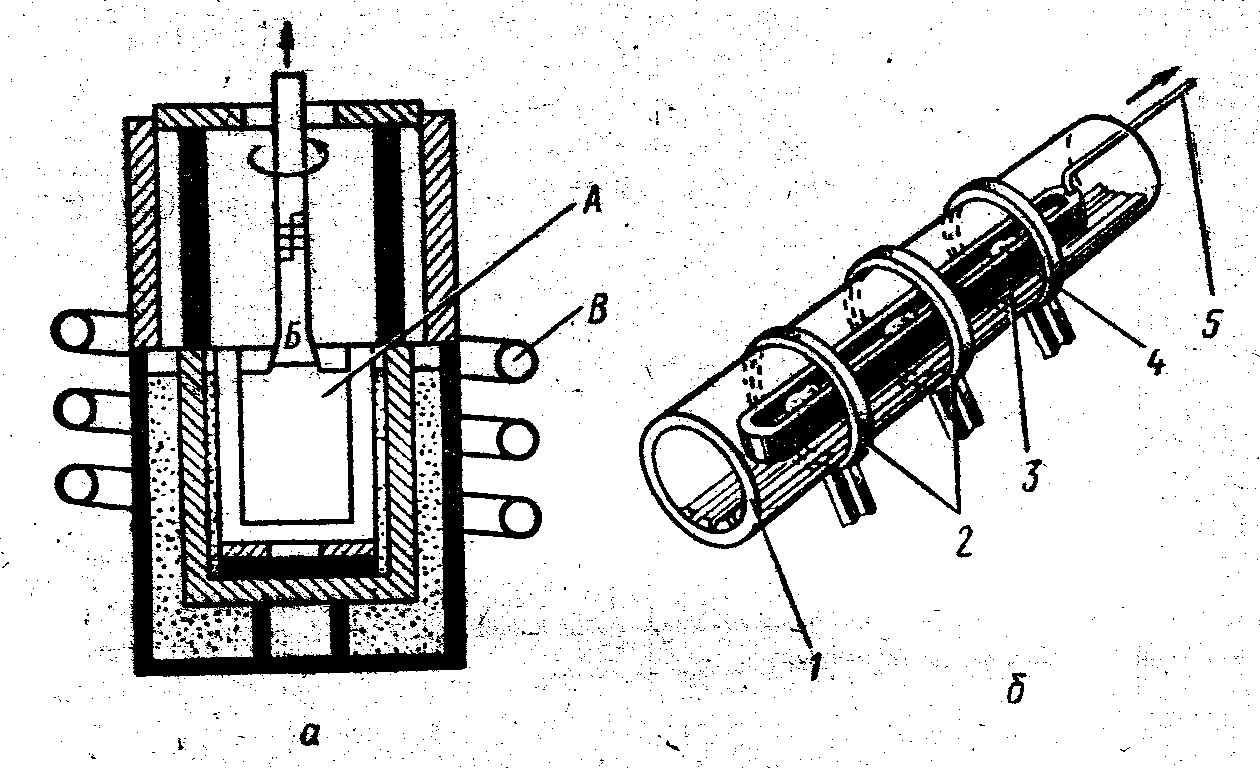
Одним из сырьевых источников тантала являются шлаки оловянных концентратов. Промышленность поис­тине испытывает «танталовы муки» по поводу нехватки тантала.

### IV.1. Тантал в свободном состоянии

Синеватый металл серого цвета, с исключительно прочной связью между атомами, что обусловливает боль­шие значения его температур плавления (3000°С) и ки­пения (5300°С), Легко обрабатывается на холоду дав­лением. Механические свойства тантала лучше, чем у ниобия. Как при высоких, так и при низких температуpax он бывает пластичен и не становится хрупким даже при температуре жидкого азота ( -196°С). Если содер­жит примеси азота, водорода, кислорода и углерода,тосвойства резко ухудшаются. Поэтому получение его в возможно чистом виде - основная задача при переработ­ке танталового сырья. Даже если его значительно мень­ше, чем ниобия, и содержание составляет 0,01%, все рав­но это сырье представляет промышленную ценность. Кро­потливой обработкой: обогащением, рудоразборкой, гра­витационными методами с последующей флотацией, эле­ктромагнитной, электростатической или радиометриче­ской сепарацией - создают танталовые концентраты. Они содержат до 60% (и даже больше) оксидов тантала и ниобия. Дальнейшая обработка происходит, как уже описано в разделе о ниобии. Конечными продуктами раз­деления обычно являются: оксид тантала Ta2O5, фторотанталат калия K2TaF7 или пентахлорид TaCl5.

Существо проблемы получения металлического тан­тала связано с двумя его свойствами, которые, казалось бы, противоречат друг другу: он тугоплавок, но при не­большом нагревании легко вступает в реакцию окисле­ния. Это преодолевают, применяя электрохимическое восстановление, а также восстановлением натрием или углем. Полученный в виде порошка или брикетов метал­лический тантал подвергают дальше спеканию с одновре­менным рафинированием в вакууме (рис. 39). В послед­ние годы, так же как и для выплавки ниобия, все шире применяется дуговая или электронно-лучевая плавка, при этом происходит особенно сильная очистка метал­лов. Несмотря на трудность обработки и получения, сей­час за рубежом в год выпускают примерно 300 — 400 т чистого металла.

Тантал более редкий и дорогой металл, чем ниобий: применение этого элемента отчасти сдерживается высо­кой его ценой. Потребность в тантале особенно велика в новейших отраслях производства. Атомная техника: са­мые ответственные части ядерных реакторов делаются из металлического тантала. Он может выдерживать боль­шие температуры, не вступая во взаимодействие с теп­лоносителями и металлическим топливом. Металлургия: в состав сверхтвердых сплавов на ряду с карбидами воль­фрама и титана входит карбид тантала ТаС (tпл = 3800°С). Химическая промышленность: используется вы­сокая коррозийная устойчивость тантала, не снижаю­щаяся при нагревании.



*Рис. 3. Методы получения металлов,*

Непрерывная плавка (а):

А - расплав,

Б - вращающаяся затравка,

В-медные трубки охлаждения.

Восстановление водородом (б):

1- кварцевая ила металлическая труба,

2 - держатели или кольцевые нагреватели,

3 - лодоч­ка или емкость для образца,

4 - образцы,

5 - рычаг управления движением образцов.

Перечень хороших качеств металлического тантала (твердость, ковкость на холоду, пластичность, устойчи­вость к химическим воздействиям) следует дополнить особым свойством.. В отличие от других металлов тантал совершенно не раздражает соприкасающуюся с ним жи­вую ткань. Тонкие пластиной и проволока из тантала — ценнейший материал костной и пластической хирургии. Танталовые заплаты на черепе, скрепление костей и да­же сшивание нервов стали возможны благодаря такому удивительному свойству этого металла.

**IV.2. Химические свойства тантала**

Различие свойств тантала в виде кусков и порош­кообразного так велико, что кажется, будто это два раз­ных металла. Порошок при нагревании довольно энер­гично взаимодействует с кислородом (280°С):

4Та+5О2 = 2Та2О5,

с галогенами (250 — 300°С):

2Ta + 5Cl2 = 2TaCl5,

с серой

Ta + 2S = TaS2

и даже с азотом (при накаливании до 600о С в токе азота):

2Ta +N2 = 2TaN

Металлический тантал же устойчив в подавляющем большинстве агрессивных сред. На него не действуют ни­какие кислоты и даже «царская водка». Исключение со­ставляет лишь плавиковая кислота H2F2, но это из-за присутствия в ней иона фтора. Очень слабо действуют на него даже расплавы щелочей.

Секрет устойчивости металлического тантала состоит в том, что на его поверхности всегда имеется тонкая, но прочнейшая пленка оксида Ta2O5. Если вещество или соединение может вступать во взаимодействие с этой пленкой или проникать сквозь нее, то оно будет разру­шать металл, а если нет, то тантал будет сохранять свою «неприступность». К реагентам, обладающим разрушительной способностью, относятся: ионы фтора, оксид се­ры (VI) да еще расплавы щелочей. Эта же пленка пре­пятствует протеканию электрического тока от металла в раствор при электролизе (когда танталовый электрод служит анодом). Поэтому тантал используется в элект­ронной технике для изготовления выпрямителей тока.

В отсутствие кислорода и азота тантал устойчив ко многим жидким металлам. Обескислороженный метал­лический натрий не действует на него даже при 1200°С, магний и сплавы — уран-магний и плутоний-магний — при 1150°С. Это позволяет использовать тантал для из­готовления некоторых деталей ядерных реакторов.

Тантал способен поглощать довольно значительные количества (до 1%) водорода, кислорода и азота. Про­исходит процесс, который называется абсорбцией, — яв­ление поглощения какого-либо вещества всем объемом поглотителя без образования прочных соединений. По­добный процесс обратим. Поглощенный водород при нагревании металла в вакууме при 600°С весь выделя­ется. Металл, которому водород придал хрупкость, вос­станавливает свои прежние механические качества. Свойством тантала растворять газы пользуются, когда вводят его в качестве добавки в сталь.

При. повышенной температуре происходит образование соединений. При 500°С могут существовать гид­риды Та2Н или ТаН в зависимости от содержания водо­рода в металле. Выше 600 — 700°С при взаимодействии с кислородом возникает оксид Та2О5, примерно при такой же температуре идет реакция с азотом — появляется нитрид тантала TaN. Углерод при высокой температуре (1200—1400°С) соединяется с танталом, давая ТаС — тугоплавкий и твердый карбид.

В расплавленных щелочах тантал окисляется с обра­зованием солей танталовой кислоты, которые скорее можно считать смешанными оксидами 4Na2O**.**3Та2О5**.**25Н2О; 4К2О**.**3Та2О5**.**16Н2О. В плавиковой кислоте тан­тал растворяется с образованием фторидных комплексов типа [ТаF6]-, [TaF7]2-, [TaF8]3-. Так как комплексы неустойчивы и гидролизуются, то в растворе находятся комплексы - продукты гидролиза [ТаОF5]2-, [TaOF6]3-.

**IV.3. Химия танталовых соединений**

Соединения тантала повторяют довольно близко свойства таких же образований ниобия. В основном из­вестны соединения, где тантал имеет степень окисле­ния +5. Однако при действии восстановителей могут возникать вещества с более низкими степенями окисления этого элемента. Наиболее хорошо изучены оксид Ta2O5 и пятигалогениды TaF5 и TaCl5, так как именно из них получают металл в свободном состоянии:

3Та2О5 + 10А1 = 5А12О3 + 6Та;

2TaCl5 = Ta + 5Cl2;

K2TaF7+5Na = Ta + 5NaF + 2KF

Оксид тантала (V) —белый порошок, нерастворимый ни в воде, ни в кислотах (кроме H2F2). Очень тугоплав­кий (tпл = 1875°С). Кислотный характер оксида вы­ражен довольно слабо и в основном проявляется при реакции с расплавами щелочей:

Та2О5 + 2NаОН = 2NаТаО3 + Н2О

или карбонатов:

Та2О5 + 3Nа2СО3 = 2Nа3ТаО4 + 3СО2

В основном оксид тантала (V) повторяет свойства ана­логичного соединения ниобия. Поэтому я покажу их отличия друг от друга. Отличие первое— температура плавления оксида тантала (V) на 400°С выше, чем у оксида ниобия (V). Отличие второе - Ta2O5 (плотность 8,71 г/см3) почти в два раза тяжелее Nb2O5 (4,55 г/см3). Такое большое различие позволяет ориен­тировочно оценить состав смеси по ее плотности. Отли­чие третье — сплавление с карбонатом натрия в случае оксида тантала происходит труднее. Отличие четвер­тое — соли «танталовой кислоты» и щелочных металлов гидролизуются сильнее ниобатов. Уже при значении рН=6 (т. е. при концентрации ионов водорода 10~6 моль/л) происходит выделение студенистого осад­ка так называемой «танталовой кислоты». Однако она даже свежеприготовленная не растворяется ни в соля­ной, ни в азотной кислотах и в этом не похожа на ниобиевую. Пятое отличие — гель оксида тантала (V) лег­че, чем гель оксида ниобия (V), отщепляет воду. После удаления всей воды масса накаляется из-за мгновенной кристаллизации.

Соли, содержащие тантал в состоянии окисления -4, -5, могут быть нескольких видов: метатанталаты NaTaO3, ортотанталаты Nа3ТаО4, но существуют полиионы пента-и гекса-, кристаллизующиеся вместе с молекулами во­ды, [Ta5O16]7- и [Ta6O19]8-. Эти формы позволяют про­водить аналогию не только с ниобием, но и с элементами главкой подгруппы—фосфором и мышьяком. С ниобием аналогия более полная, так как пятизарядный тантал образует при реакциях с кислотами катион ТаО3+ и со­ли ТаО(NО3)3 или Nb2О5(SO4)3, продолжая «традицию» побочной подгруппы, введенную ионом ванадия VO2+.

При 1000°С Ta2O5 взаимодействует с хлором и хлороводородом:

Та2O5+ 10НС1==2ТаС15+5Н2О

Следовательно, можно утверждать, что и для оксида тантала (V) характерна амфотерность с превосходством кислотных свойств над свойствами основания.

В технике Та2O5 получают из двойного фторидя 2KF.TaF5 разложением его разбавленной серной кислотой:

2K2TaF7 + 2H2SO4 + 5H2O = Ta2O5 + 2K2SO4 + 14HF

Полученная таким способом студенеобразная масса за­грязнена адсорбируемыми из раствора веществами. В чистом виде оксид получают прокаливанием металла в токе кислорода или окислением соединений, например карбидов:

4ТаС+9О2 = 2Та2О5+4СО2

Чистый Ta2O5 не изменяется при прокаливании на возду­хе, в атмосфере сероводорода и парах серы. Соединения почти все производятся от оксида тантала (V). Извест­ны соединения и меньшей степени окисления, но они ме­нее стабильны. При высокой температуре в смеси с углем оксид тантала (V) превращается вТаО**2 :**

2Та2O5 + С = 4ТаО2 + СO2

Гидроксид, соответствующий оксиду тантала (V), получается нейтрализацией кислых растворов четырехлористого тантала. Эта реакция, также, подтверждает неустойчивость степени окисления +4.

При низких степенях окисления наиболее стабильные соединения -галогениды (см. рис. 3), Проще всего их получить через пиридиновые комплексы. Пентагалогениды TaX5 (где Х- это С1, Вг, I) легко восстанавливаются пиридином (обозначается Ру) с образованием комплек­сов состава МХ4(Ру)2.

Затем небольшим нагреванием до 200**°**С можно раз­рушить пиридиновый комплекс;

##### TaI4(Py)2=TaI4+2Py

Тетрагалогениды представляют собой твердые кри­сталлические вещества с темной окраской от темно-оран­жевой до черно-коричневой.

Взаимодействием тантала с серой при высоких тем­пературах может быть подучен сульфид;

Ta + S2 = TaS2

Он не очень стоек и горячей водой разлагается с вы­делением сероводорода и водорода. В растворе выпадает студенистый осадок Та2О5.xН2О.

Чем ниже степень окисления, тем менее устойчивы соединения. Хлориды ТаС13 (черно-зеленый) и ТаСl2 (оливковый) еще могут существовать при обычной тем­пературе, а бромиды и иодиды нестойки и трудны для ис­следования.

Из других соединений интересны нитрид и карбид тантала.По существу их несколько. Известны низшие нитрид Ta2N и карбид Ta2C и высшие TaN и ТаС. Нит­риды тугоплавки, серого цвета с голубоватым отливом; при температуре, близкой к абсолютному нулю, перехо­дят в сверхпроводящее состояние. Нитриды более стой­ки, чем тантал, к действию кислорода. Получаются на­греванием тантала или Ta2O5 до 1000 - 1500**°**С в атмос­фере азота и водорода. Высокая температура плавления (около 3000°С) привлекает к ним внимание.Их исполь­зуют как тугоплавкое покрытие для различных техниче­ских изделий.

Карбиды тантала исключительно высоко ценятся ме­таллургами. Высший карбид ТаС имеет золотистый цвет и необычайно высокую температуру кипения 3800 °С (тем пл. 3500 °С). Это близко к температуре на поверх­ности Солнца. Введение карбидов в сплав повышает его прочность, жаростойкость и уменьшает хрупкость. Сами карбиды применяются в производствах, связанных с действием высоких температур, в качестве нагревателей, деталей печей, анодов и т. п.

### IV.4. Применение тантала и ниобия

Рассматривая характер элемента и тех веществ, ко­торые он образует, я уже обращала внимание на осо­бенности, представляющие ценность для практического использования. Тантал, как и ниобий, применяется пре­имущественно в электровакуумной технике и химической промышленности. Однако все чаще и чаще мелькают в печати сообщения об использовании тантала наряду с ниобием в самолето- и ракетостроении, а вместе с тем, вероятно, и в космической технике.

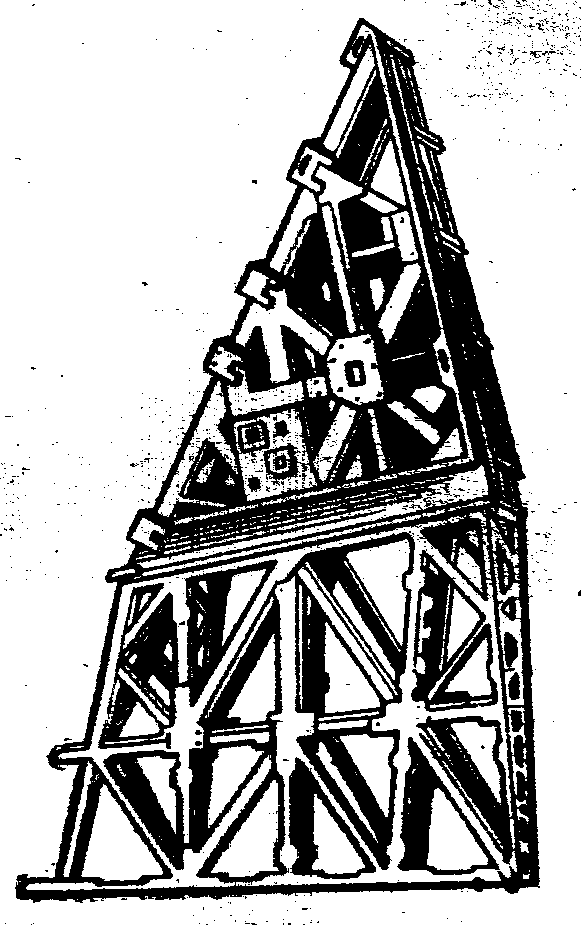
Оба элемента обладают ценным сочетанием качеств. Способность поглощать газы хороша для поддержива­ния высокого вакуума: химическая инертность позволя­ет использовать их в высокоагрессивных средах, вплоть до атомных реакторов, и применять в медицине при костной и пластической хирургии. Металлы нисколько не вредят деятельности живых тканей организма. На­стоящий переворот вызвало применение тантала, ниобия и их соединений в металлургии. Появилась возможность резко расширить ассоримент различных сталей и спла­вов. Причем не только ниобий и тантал меняют харак­тер сплавов, но и, наоборот, добавка к этим элементам других металлов придает им иные качества. Алюминий, например, повышает прочность металлического ниобия и тантала. Вольфрам и молибден увеличивают их тепло­стойкость. С добавлением меди увеличивается способ­ность металлов проводить электрический ток. При этом сплав почти вдвое становится прочнее и тверже, чем медь.

Из тантала изготовляют фильеры для протяжки ни­тей в производстве искусственных волокон. Раньше та­кие фильеры делали из платины и золота. Самые твер­дые сплавы получают из карбида тантала с никелем в качестве цементирующей добавки. Они настолько твер­ды, что оставляют царапины даже на алмазе, который считается эталоном твердости.

За время, прошедшее после издания этой книги в 1973 г., накопилось немало новых данных о применении ниобия и тантала. Так, по сведениям, относящимся к январю 1975 г., первое место по величине критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние бы­ло отдано германиду ниобия Nb3Ge. Его критическая температура составляет 23,2 К (примерно—250 °С). Дру­гое соединение — станнид ниобия — становится сверх­проводником при немного более низкой температуре —255 °С. Чтобы полнее оценить этот факт, укажем, что большинство сверхпроводников известны лишь для тем­ператур жидкого гелия (2,172 К). Сверхпроводники из ниобиевых материалов позволяют изготавливать магнит­ные катушки, создающие чрезвычайно мощные магнит­ные поля. Магнит диаметром 16 см и высотой 11 см, где обмоткой служит лента из такого материала, способен создать поле колоссальной напряженностью. Необходи­мо только перевести магнит в сверхпроводящее состоя­ние, т. е. охладить, а охлаждение до менее низкой тем­пературы произвести, конечно, легче.

Важна роль ниобия в сварочном деле. Пока свари­вали обычную сталь, никаких особых трудностей этот процесс не представлял и сложностей не создавал. Од­нако, когда начали сваривать конструкции из специаль­ных сталей сложного химического состава, сварные швы стали терять многие ценные качества свариваемого ме­талла. Ни изменения состава электродов, ни усовершен­ствование конструкций сварочных аппаратов, ни сварка в атмосфере инертных газов никакого эффекта не дава­ли. Вот тут-то на помощь и пришел ниобий. Сталь, в ко­торую как небольшая добавка введен ниобий, можно сваривать, не опасаясь за каче­ство сварного (рис. 4) шва. Хрупкость шву придают воз­никающие при сварке карбиды, но способность ниобия соединяться с углеродом и препятствовать образованию карбидов других металлов, нарушающих свойства спла­вов, спасли положение. Карбиды же самого ниобия, как и тантала, обладают доста­точной вязкостью. Это осо­бенно ценно при сварке кот­лов и газовых турбин, рабо­тающих под давлением и в агрессивной среде.,

Ниобий и тантал способ­ны поглотить значительные количества таких газов, как водород, кислород и азот. При комнатной температуре 1 г ниобия способен погло­тить 100 см3 водорода. Но даже при сильном нагревании это свойство практически не слабеет. При 500°С ниобий еще может поглотить 75 см3 водорода, а тантал в 10 раз больше. Этим свой­ством пользуются для создания высокого вакуума или в электронных приборах, где необходимо сохранить точные характеристики при высоких температурах. Ниобий и тантал, нанесенные на поверхность деталей, как губка, поглощают газы, обеспечивая стабильную работу прибо­ров. С помощью этих металлов больших успехов достиг­ла восстановительная хирургия. В медицинскую практи­ку вошли не только пластинки из тантала, но и нити из тантала и ниобия. Хирурги успешно используют такие нити для сшивания порванных сухожилий, кровеносных сосудов и нервов. Танталовая «пряжа» служит для воз­мещения мускульной силы. С ее помощью хирурги укреп­ляют после операции стенки брюшной полости.



*Рис. 4. Конструкция хвосто­вого оперенья самолета из жа­ропрочной ниобиевой стали.*

Тантал имеет исключительно прочную связь между атомами. Это обусловливает его чрезвычайно высокую температуру плавления и кипения. Механические качества и химическая стойкость приближают тантал к платине. Химическая промышленность использует такое благоприятное сочетание качеств тантала. Из него гото­вят детали кислотостойкого оборудования химических заводов, нагревательные и охладительные устройства, имеющие контакт с агрессивной средой.

В бурно развивающейся атомной энергетике находят применение два свойства ниобия. Ниобий обладает удивительной «прозрачностью» для тепловых нейтронов, т. е. способен пропускать их через слой металла, прак­тически с нейтронами не реагируя. Искусственная ра­диоактивность ниобия (получающаяся при контакте с радиоактивными материалами) невелика. Поэтому из него можно делать контейнеры для хранения радиоак­тивных отходов и установки по их переработке. Другим не менее ценным (для ядерного реактора) свойством нио­бия является отсутствие заметного взаимодействия с ураном и другими металлами даже при температуре 1000 **°С.** Расплавленные натрий и калий, применяемые в качестве теплоносителей в атомных реакторах некоторых типов, свободно могут циркулировать по ниобиевым трубам, не причиняя им никакого вреда.

Ниобий и тантал находят все больше и больше по­требителей. Однако применение сдерживается трудно­стями их получения и, самое главное —высокой стоимо­стью очистки этих металлов. С удешевлением производ­ства будет расширяться и сфера их использования.

**Глава V. Нильсборий**

Экспериментально установлено ранее неизвестное явление образования химического элемента с порядковым номером 105. Изотоп этого элемента с периодом полураспада Т1/2 ~ 2 с получен при облучении америция ядрами неона.

В статье «Рождение сто пятого», помещенной в газете «Известия» 13 августа 1970 г., приведено следующее высказывание академика Г. Н. Флерова:

«В сообщении Объединенного института ядерных исследований от 18 февраля 1970 года мы писали о синтезе спонтанно делящегося изотопа 105-го элемента...

Наша лаборатория хотела бы назвать этот элемент в честь выдающегося физика XX в. Нильса Бора. Это предложение мы уже направили в Международный союз чистой и прикладной химии».

Следуя прекрасной традиции, сложившейся среди ученых, сообщение о синтезе сто пятого элемента было разослано практически во все крупные лаборатории мира. Работы по синтезу этого элемента получили международное признание.

Данные, касающиеся синтеза нильсборня 105Ns, указывают на возможность получения сходным путем и более тяжелых элементов (например, 106) и позволяют довольно уверенно оценить их свойства.

Пожалуй, не менее ценное с точки зрения ядерной физики открытие состоит в том, что исследователями найден принципиально новый метод синтеза сверхтяжелых элементов. Если с 1943 по 1956 г., в результате цепных ядерных реакций при добавлении нейтронов к ядру определенного вида атомов, были получены элементы по сотый включительно, то в дальнейшем этот метод не дал результатов. Нейтрон не успевает слиться с ядром 100-го элемента, потому что это ядро делится быстрее, чем происходит реакция.

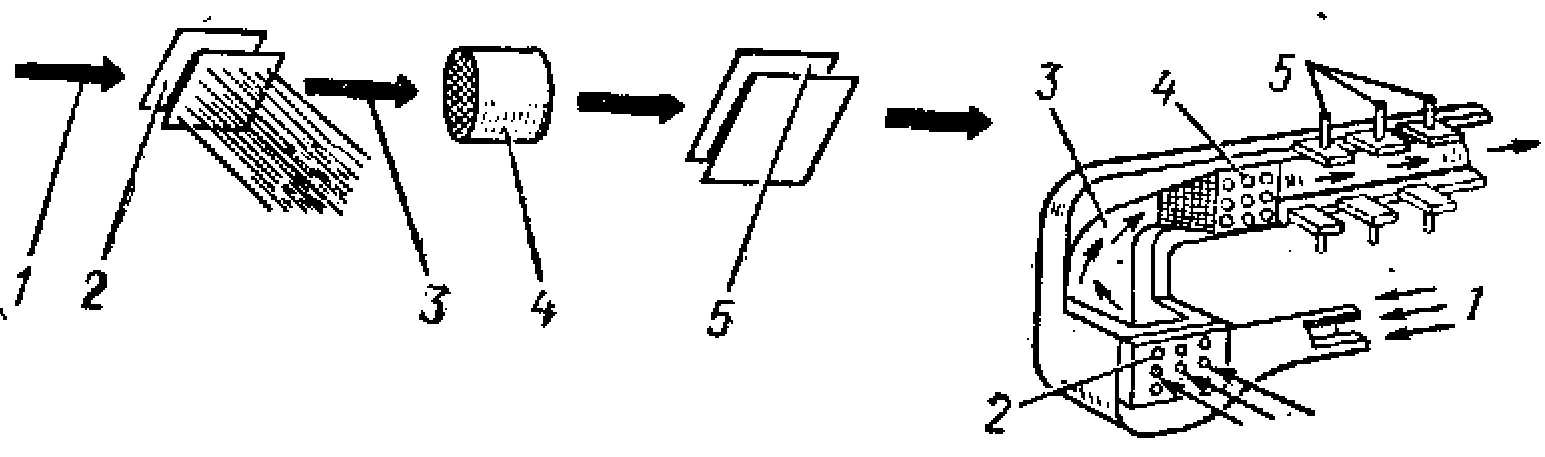
Новый путь основан на процессе взаимодействия ускоренных ионов с ядром тяжелого элемента. Так и были синтезированы курчатовий и нильсборий. Пучок ионов неона ускорялся на циклотроне и при интенснвности ~5.1012 в 1с сталкивался с мишенью, состоящей нз нескольких миллиграммов изотопа америция 243Аm. Происходил процесс слияния ядер мишени с налетающей частицей:

243Am + 22Ne 265Ns\* 265-x.n Ns + x.n

После «испарения» нескольких нейтронов (4 и 5) из возбужденного составного ядра получается атом, имеющий в ядре 105 протонов, а общую массу 261 или 260. За сутки непрерывной работы циклотрона удается получить и обнаружить одно новое ядро. При облучении америция 243Am ионами неона 22Ne зарегистрирован спонтанно делящийся излучатель с периодом полураспада 1,8 ± 0,6 с.

Очень важен вопрос о химических свойствах 104-го и 105-го элементов. Согласно теоретическим представлениям, основанным на современном понимании периодической системы, 104-й и 105-й элементы должны резко отличаться от актиноидов и один от другого. Они должны быть химическими аналогами соответственно гафния и тантала, т. е. истинными экагафнием и экатанталом, как назвал бы их Дмитрий Иванович Менделеев.

Рис. 7, Схема установки для экспрессного разделения и излучения короткоживущих радиоактивных изотопов:



1*—* поток газообразных носителей (температура Э50°С),

2*—* мишень, на которую направляется пучок ускоренных ионов,

3—поток носителя с хлоридами элементом III, IV и V групп,

4—ловушка для твердых частиц хлоридов,

*5—*детекторы определения изотопов элементе» № 104, 105

Химической реакцией в газообразной фазе удалось доказать, что 104-й элемент действительно является аналогом гафния и проявляет валентность, равную четырем. Это первый тяжелый искусственный элемент, не входящий в семейство актиноидов. Следовательно, элементы 105-й, 106-й и т. д. будут находиться в V, VI и т.д. группах периодической системы.

Идентификация 105-го элемента была проведена тремя принципиально различными методами. Изучены основные типы распада ядер нового элемента, а также выяснено сходство его химических свойств с танталом. В частности, установлено сходство пентахлоридов и, вероятно, оксихлоридов тантала и нильсбория.

**Литература :**

1. Браун Т., Лемей Г.Ю., Химия в центре наук. М.: Мир. 1983.
2. Конареев Б.Н. Любознательным о химии. Неорганическая химия. М.: Химия. 1984.
3. Николаев Л.А. Нелрганическая химия. М.: Просвещение. 1982.
4. С.С. Олегин, Г.Н. Фадеев. Неорганическая химия. М.: Высшая школа. 1979.
5. Павлов Н.Н. Неорганическая химия. М.: Высшая школа. 1986.
6. Петров М.Н. Неорганическая химия. М.: Химия. 1981.
7. Популярная библиотека химических элементов – серебро, нильсборий и далее. М.: Наука. 1983.
8. Г.Н. Фадеев. Пятая вертикаль – элементы V группы переодической системы

Д.И. Менделеева. М.: Просвещение. 1985.

9. Ю.М. Шилов, М.И. Тарасенко, Ю.И. Слушкович, П.М. Чукуров. Общая химия. М.: Медицина. 1983.