**Ванадий**

Ванадий (от имени древне-скандинавской богини красоты Ванадис, Vanadis; лат. Vanadium) V, хим. элемент V гр. периодической системы, ат. н. 23, ат. м. 50,9415. Прир. В. состоит из стабильного изотопа 51V (99,76%) и слабо радиоактивного 50V (T1/2 1014 лет). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для прир. смеси изотопов 4,98\*10-28 м2. Конфигурация внеш. электронной оболочки 3d34s2; степень окисления от + 2 до +5; энергия (эВ) ионизации при последоват. переходе от Vo к V5+ соотв. 6,74, 14,65, 29,31, 48,4, 65,2; электроотрицательность по Полингу 1,6; атомный радиус 0,134 нм, ионные радиусы (в скобках - координац. числа В.): V2+ 0,093 нм (6), V3+ 0,078 нм (6), V4+ 0,067 (5), 0,072 (6) и 0,086 нм (8), V5+ 0,050 (4), 0,060 (5) и 0,068 нм (6). Содержание В. в земной коре 1,9\*10-2 % по массе (в почве -1,0\*10-2 %), в воде океанов -3\*10-7 %, золе растений - 6,1\*10-3 %. Относится к рассеянным элементам. В своб. виде в природе не встречается. Важнейшие минералы: патронит V(S2)2, ванадинит Pb5(VO4)3Cl, деклуазит Pb(Zn, Cu)(VO4)(OH), моттрамит 5(Cu, Pb)O\*V2O5\*2H2O, тюямунит Ca(UO2)2(VO4)2\*8H,O, карнотит K2(UO2)2(VO4)2\*3H2O, роскоэлит KV2 [AlSi3O10](OH)2. В нек-рых магнетитовых, титаномагнетитовых и осадочных железных рудах и ванадийсодержащих фосфоритах содержится до 2,5-3,0% V2O5. В. также присутствует в окисленных медно-свинцово-цинковых рудах (в виде минералов), высокосернистых нефтях (до 300 г в 1т), битуминозных сланцах, асфальтитах. Мировые запасы В. (без СССР) - 42 млн. т.

Свойства. В. - серебристо-серый металл; кристаллич. решетка кубич. объемноцентрированная, а = 0,3024 нм, z = 2, пространств. группа Im3m. Т. пл. 1920°С, т. кип. 3400°С; плотн. 6,11 г/см3; Сp° 24,95 Дж/(моль\*К); 23,05 кДж/моль, 474 кДж/моль (1900°С); So298 28,9 Дж/(моль\*К); ур-ние температурной зависимости давления пара 1gр(мм рт. ст.) = - 26650/Т - 0,112\*10-3Т + 10,815 (293 - 2173 К); температурный коэф. линейного расширения 8,98\*10-6 К-1; теплопроводность 1,0 Вт/(м\*К) (293 К); образца после холодной деформации 24,8\*10-8 Ом\*м, температурный коэф. 3,4\*10-3 К-1 (273-373 К). В. парамагнитен, магн. восприимчивость массивного образца 5,48\*10-9. Стандартный электродный потенциал V2+/V° - 1,50 В. Т-ра перехода в сверхпроводящее состояние ниже 5,4 К. Для металла (очищенного иодидным методом) после отжига модуль упругости 141000 МПа; пределы пропорциональности, текучести и прочности при растяжении соотв. 85, 118 и 220 МПа; твердость по Бринеллю 600 МПа; коэф. Пуассона 0,36; относит. удлинение 17-45%. В. пластичен, при нагр. на воздухе выше 300°С становится хрупким. Примеси кислорода, водорода и азота резко снижают пластич. св-ва В. и повышают его твердость и хрупкость.



В. отличается высокой хим. стойкостью в морской воде, водных р-рах минер. солей, довольно стоек к действию разб. соляной к-ты, не взаимод. на холоду с разб. HNO3 и H2SO4. Реагирует с фтористоводородной к-той, концентрированными HNO3 и H2SO4, с царской водкой. Не взаимод. с р-рами щелочей, но в расплавах щелочей в присут. воздуха окисляется с образованием ванадатов. Кислород раств. в В., причем р-римость увеличивается с повышением т-ры. При содержании кислорода до ~ 1% кристаллич. решетка В. остается кубической (фаза), при больших содержаниях она перестраивается в тетрагональную (фаза), что, по-видимому, является осн. причиной сильного влияния кислорода на твердость В. При комнатной т-рефаза сохраняет гомогенность при содержании кислорода от 2,0 до 10,3%. При 600-700°С происходит интенсивное окисление компактного металла до V2O5 (см. также Ванадия оксиды).



Выше 700°С с N2 В. образует нитрид VN (желтые кристаллы, т. пл. 2360 °С), с углеродом и углеродсодержащими газами выше 800°С - карбид VC (черные кристаллы, т. пл. ок. 2830 °С, микротвердость 20900 МПа), с С12 - хлориды и оксохлориды, с F2 - фториды и оксофториды (см. Ванадия галогениды), с Н2 - твердые р-ры (р-римость Н2 в 100 г В. 122,6 см3). С металлами В. дает сплавы и интерметаллич. соединения. Ниже приводятся сведения о других соед. этого элемента.

Галлид (галлид триванадия) V3Ga - светло-серые кристаллы; не раств. в воде и орг. р-рителях. Получают его взаимод. V с Ga или галлиевой бронзой при 1300°С, хим. осаждением из газовой фазы с использованием VC14 и GaCl3 в присут. Н2. Сверхпроводник с критич. т-рой 16,8 К; обладает высокой плотностью тока в сильных магн. полях (до 1\*105 А/см2 при 18 Тл). Применяют V3Ga при изготовлении обмоток соленоидов, кабелей для линий электропередачи, магнитов для магн. подвесок.

Диборид VB2 - серые кристаллы; т. пл. ок. 2400°С; не раств. в воде и орг. р-рителях. Получают восстановлением оксидов V бором или В4С в вакууме при 1500-1600 °С, спеканием V и В. Компонент жаропрочных сплавов, огнеупорный материал.

Силицид (силицид триванадия) V3Si - светло-серые кристаллы; т. пл. 1910°С (с разл.); не раств. в воде и орг. р-рителях. Получают его из V и Si конденсацией паров в вакууме или взаимод. в твердой фазе. Сверхпроводник с критич. т-рой 17,2 К. Перспективен для использования в магн. системах электротехн. устройств.

Сульфид (пентасульфид диванадия) V2S5 - черные кристаллы; раств. в р-рах сульфидов щелочных металлов с образованием красно-бурых р-ров тиованадатов - М3VS4, MVS3, M4V2S7; получают взаимод. V2S3 с избытком S при 400°С. Сесквисульфид V2S3 - черные кристаллы; при 1000°С диссоциирует с образованием VS; получают при действии CS2 на V2O5, нагретый до 700°С. Моносульфид VS - темно-коричневые кристаллы; получают нагреванием V2S3 в среде Н2 при 850-1100 °С или сплавлением S с V2O5 при 400 °С в среде СО2.

О ванадиевых бронзах см. Бронзы оксидные. Получение. Осн. источник В. - ванадийсодержащие железные руды. При их обогащении получают концентраты, содержащие 60-67% Fe. Богатые В. концентраты (8-16%) в смеси с Na2CO3 или Na2SO4 окомковывают, а окатыши обжигают в окислит, среде при 800-1300 °С. При этом низшие оксиды Fe и V окисляются и образуются легкорастворимые ванадаты Na (V2O5 + Na2CO3 -> 2NaVO3 + CO2), к-рые при водной обработке переходят в р-р. К последнему добавляют минер, к-ты (до рН 1,6-1,9) и нагревают до 90-95°С. При этом в результате гидролиза ванадатов образуется осадок (хим. концентрат), к-рый после удаления влаги содержит 92-95% V2O5, 4,5-7,5% Na2O и примеси др. оксидов. При осаждении в присут. солей аммония содержание Na2O в осадке значительно меньше.

Концентраты с содержанием В. ок. 1% подвергают окомкованию и термич. упрочению (агломерации), а затем плавят в доменной печи. В. переходит в чугун, а при продувке последнего в конвертере воздухом или кислородом - в ванадиевый шлак (10-15% В.). Последний смешивают с Na2CO3, NaCl или СаСО3 и обжигают в окислит. среде при 750-900°С. Обожженную шихту выщелачивают водой или разб. H2SO4. Из р-ра, как и в предыдущем случае, выделяют хим. концентрат, содержащий после сушки до 92% V2O5.

Полученный по обоим способам хим. концентрат используют для выплавки феррованадия и др. сплавов. Феррованадий (35-80% В.) получают путем восстановления V2O5 ферросилицием или А1.

Значит. часть В. (в виде V2O5) получают в кач-ве побочного продукта при переработке фосфоритов, апатитов, патронитовых, карнотитовых, роскоэлитовых руд, бокситов, алунитов, медно-свинцово-цинковых и др. полиметаллич. руд, золы высокосернистых нефтей и нефтепродуктов, битуминозных сланцев. Патронитовые руды из-за большого содержания В. подвергают сначала окислит. обжигу, а затем восстановит. плавке в электропечах с получением феррованадия.

Металлич. В. высокой чистоты получают: восстановлением хлоридов В. (образуются при хлорировании феррованадия) водородом; кальциетермич. восстановлением V2O3 (образуется при восстановлении V2O5 водородом); магниетермич. восстановлением VC13; термич. диссоциацией VI2 (при этом получают металл наиб. высокой чистоты); электролизом расплавов галогенидов В. Чистота В. повышается (до 99,8-99,9%) после плавки в вакуумных электронно-лучевых печах или электрорафинирования.

Определение. Для обнаружения V(V) в р-ре используют: р-цию с Н2О2 в 20%-ной H2SO4 (красное окрашивание) или в щелочной среде (желтое окрашивание); восстановление в кислом р-ре действием SO2, H2S, Fe2 + , спирта и др. (синее окрашивание); осаждение из слабокислого р-ра сине-черного комплекса с таннином; образование вишнево-красного соед. Fe(II) при добавлении в солянокислый р-р FeCl3, диметилглиоксима и NH3; окрашивание р-ра в красно-бурый цвет при добавлении (NH4)2S; осаждение белого осадка NH4VO3 при насыщении р-ра NH4C1 или др. При совместном растирании образца, содержащего В., с 8-гидроксихинолином смесь окрашивается в желто-оранжевый цвет, к-рый при нагр. переходит в густо-синий.

При количеств. определении В. образцы сплавляют с К2СО3 и Na2O2, а затем выщелачивают плав водой или разлагают к-тами. Для отделения В. от сопутствующих элементов его осаждают в виде ванадатов Са, Ва, Hg, Pb, Ag, малые кол-ва м. б. выделены аммиаком совместно с А1(ОН)3 и Fe(OH)3. Используют также осаждение с (NH4)3H4[P(Mo2O7)6], 8-гидроксихинолином, бензоатом аммония и др. орг. реагентами, электролиз с ртутным катодом, экстракцию эфиром и отгонку В. в струе сухого НС1, ионный обмен. Гравиметрически В. определяют в виде V2O5. наиб. достоверные результаты получают с помощью титриметрич. методов, заключающихся в предварит. восстановлении V(V) до V(IV) при действии SO2, FeSO4 и нек-рых металлов и послед, титровании КМпО4. Распространен способ окисления В. КМпО4 с послед, титрованием р-ром соли Fe(II). Используют также потенциометрич., фотометрич. (с Н2О2) и др. методы. Получили применение физ. методы определения В.: эмиссионный спектральный, атомно-абсорбционный, нейтронно-активационный (с использованием короткоживущего изотопа 52V) и др.

Применение. В. в осн. (на 85%) используют как легирующую добавку для сталей, резко повышающую их прочность, сопротивление усталости и износоустойчивость. В. в сталях быстрее, чем др. элементы, взаимод. с растворенным С, образуя твердые и жаростойкие карбиды, к-рые, равномерно распределяясь в железе, способствуют образованию мелкокристаллич. структуры.

В. используют также для легирования чугуна, как компонент сплавов для постоянных магнитов, жаропрочных, твердых и коррозионностойких сплавов, а также в кач-ве конструкционного материала для ядерных реакторов. Добавки В. в золото повышают твердость последнего.

Мировое производство В. составляет ок. 25 тыс. т/год (1981). Важнейшие страны-производители: ЮАР (~ 45%), США (~19%), Чили (-3%), Финляндия, Норвегия.

Соединения В. токсичны. Они могут поражать органы дыхания, пищеварения, систему кровообращения и нервную систему, а также вызывать воспалит. и аллергич. заболевания кожи.

В кач-ве микроэлемента В. входит в состав микроорганизмов, животных и растений. Нек-рые организмы, напр. асцидии, лишайники, избирательно концентрируют В.

Впервые В. был открыт в 1801 А. М. дель Рио. Однако позднее стали считать, что за новый элемент принят Сг. Лишь в 1830 существование В. было твердо установлено Н. Сефстрёмом и независимо от него Ф. Вёлером.

**Список литературы**

Химия пятивалентного ванадия в водных растворах, Свердловск, 1971 (Труды института Химии УНЦ АН СССР, в. 24); Борисенко Л.Ф., Ванадий (минералогия, геохимия и типы эндогенных месторождений), М., 1973;

Химия и технология редких и рассеянных элементов, под ред. К. А. Большакова, 2 изд., ч. 3, М., 1976, с. 3-37;

Коган Б.И., Редкие металлы. Состояние и перспективы, М., 1979, с. 168-202;

Слотвинский-Сидак Н. П., Андреев В. К., Ванадий в природе и технике, М., 1979;

Аналитическая химия ванадия, М., 1981.